

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-503540

(P2003-503540A)

(43)公表日 平成15年1月28日(2003.1.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 J 133/06		C 0 9 J 133/06	4 C 0 8 1
A 6 1 F 13/02	3 1 0	A 6 1 F 13/02	3 1 0 4 J 0 4 0
	3 9 0		3 9 0 4 J 1 0 0
A 6 1 L 15/58		C 0 8 F 220/06	
24/00		220/18	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-505635(P2001-505635)
 (86)(22)出願日 平成11年6月18日(1999.6.18)
 (85)翻訳文提出日 平成13年12月17日(2001.12.17)
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 3 8 6 5
 (87)国際公開番号 W O 0 0 / 0 7 8 8 8 5
 (87)国際公開日 平成12年12月28日(2000.12.28)

(71)出願人 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ビー. オー. ボックス
 33427, スリーエム センター
 (72)発明者 ジーゼルマン, メリンダ ビー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55122, イー
 ガン, ギャブロ トレイル 1767
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 湿潤粘着性接着剤

(57)【要約】

濡れた皮膚用の接着剤は、平均して少なくとも4個の炭素を有するアルキル基を含む少なくとも1つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルおよび少なくとも1つのモノエチレン性不飽和強化用モノマーを含む感圧接着剤成分と、平均して4個未満の炭素を有するアルキル基を含む少なくとも1つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルおよび少なくとも1つの親水性酸性モノマーを含むフィルム形成成分とを含み、上記湿潤粘着性感圧接着剤が少なくとも約0.8 N/dmの濡れた皮膚に対する初期接着力を有する。湿潤粘着性接着剤は、乾いた皮膚に対する初期接着力の少なくとも約65%の濡れた皮膚に対する初期接着力を有することが有益である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) (i) 平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーとを含む感圧接着剤と

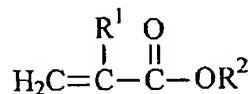
(b) (i) 平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーとを含むフィルム形成成分とを含む湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項2】 濡れた皮膚に接着する、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項3】 前記感圧接着剤成分の前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーが、次の一般式：

【化1】



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、 R^2 は、1つ以上のヘテロ原子を場合により含む、約4～約14個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖の炭化水素基である)を有する、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項4】 前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーが、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項3に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項5】 前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーが、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて約85重量%～約99重量%の量で感圧接着剤成分

中に存在する、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項6】 前記親水性酸性モノマーが⁵、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、またはそれらの混合物である、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項7】 前記親水性酸性モノマーが⁵エチレン性不飽和カルボン酸である、請求項6に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項8】 前記親水性酸性モノマーが⁵、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて約50重量%～約99重量%の量で前記フィルム形成成分中に存在する、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項9】 可塑剤、粘着付与剤、顔料、ガラスビーズ、ポリマーのビーズ、繊維、補強剤、シリカ、強化剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、またはそれらの混合物からなる群より選択された添加剤をさらに含む、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項10】 架橋されている、請求項1に記載の湿潤粘着性感圧接着剤。

【請求項11】 支持体、および

(a) (i) 平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーとを含む感圧接着剤成分と

(b) (i) 平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーとを含むフィルム形成成分と

を含む湿潤粘着性感圧接着剤を含む、物品。

【請求項12】 濡れた皮膚に接着する、請求項11に記載の物品。

【請求項13】 少なくとも約0.8N/dmの濡れた皮膚に対する初期接着力を有する、請求項11に記載の物品。

【請求項14】 乾いた皮膚に対する初期接着力の少なくとも約65%の濡

れた皮膚に対する初期接着力を有する、請求項11に記載の物品。

【請求項15】 前記（メタ）アクリル酸エステルモノマーが、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて約85重量%～約99重量%の量で感圧接着剤成分中に存在する、請求項11に記載の物品。

【請求項16】 前記親水性酸性モノマーが、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて約50重量%～約99重量%の量で前記フィルム形成成分中に存在する、請求項11に記載の物品。

【請求項17】 重合条件下で、

(i) 平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つのモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つのモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、

(iii) 平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つのモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステルと、

(iv) 少なくとも1つの親水性酸性モノマーと

を配合することを含み、それぞれ、(iii)と(iv)、または(i)と(ii)とを配合する前に、少なくとも(i)と(ii)、または(iii)と(iv)が重合される、湿潤粘着性感圧接着剤の製造方法。

【請求項18】 平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む少なくとも1つのモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステルおよび少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーを加える前に、前記平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステルおよび前記少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーが共重合される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 接着剤物品を使用する方法であって、

支持体と、支持体の少なくとも1つの表面上に配置された湿潤粘着性感圧接着剤層とを含み、前記湿潤粘着性感圧接着剤が、

(a) (i) 平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーと

を含む感圧接着剤成分と

(b) (i) 平均して4個未満の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーと
を含むフィルム形成成分と

を含む、接着剤物品を提供するステップと、

前記接着剤物品を皮膚に接着するステップと
を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、感圧接着剤に関し、さらに詳細には、感圧接着剤成分とフィルム形成成分との混合物を含む感圧接着剤に関する。意味深いことに、このような感圧接着剤は、表面が濡れているときでも、皮膚等のデリケートな表面への接着に有用な結合形成を実現する。

【0002】

発明の背景

感圧接着剤物品等は、皮膚に接着する必要がある様々な用途（例えば、医療用テープ、創傷用包帯および外科用包帯、アスレチックテープ、サージカルドレープ、または医療機器（例えば、センサー、電極、造瘻器具など）の接着に用いられるテープもしくはタブ）に用いられている。これらの接着性被覆物品の多くに関連する問題は、濡れた皮膚ならびに乾いた皮膚に対して十分に高い接着性を生じるという目標とのバランスを取る必要があることである。従って、湿った表面または濡れた表面に接着する感圧接着剤は、「湿潤粘着性」接着剤と呼ばれる。

【0003】

濡れた皮膚に貼り付けるための感圧接着性物品を提供する当該分野での1つのアプローチは、模様塗りされた接着剤を使用することであった。支持体に不連続的な接着剤被覆を用いると、皮膚は、少なくとも接着剤で被覆されていない支持体の部分で呼吸することができる。このアプローチは、米国特許第4,595,001号（Potterら）および同第5,613,942号（Lucastら）ならびにEP353972（Takemotoら）およびEP91800（Potterら）に開示されている。これらの文書は、一般的に、様々な支持体への不連続的な接着剤被覆を教示している。

【0004】

（メタ）アクリレート感圧接着剤は、多くの用途に魅力的な材料である。（メタ）アクリレートは、光学的に透明であること、酸化耐性があることと、もともと粘着性があることが知られている。もともと粘着性のある（メタ）アクリレー

発明の概要

簡単に説明すると、本発明の一態様において、感圧接着剤が、

(a) (i) ホモ重合したとき、約10℃未満のガラス転移温度を有することが好ましい、平均して少なくとも4個の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステル(本明細書ではモノマーAと呼ぶ)と、

(ii) ホモ重合したとき、少なくとも約10℃のガラス転移温度を有することが好ましい、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマー(本明細書ではモノマーBと呼ぶ)と

を含む感圧アクリレート接着剤と、

(b) (i) 平均して4個未満の炭素を有するアルキル基を含む少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーと
を含むフィルム形成成分と

を含む、

湿潤粘着性感圧接着剤が提供される。本発明による感圧接着剤は、濡れた皮膚に接着することが有益である。

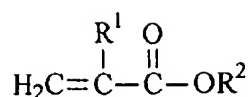
【0008】

感圧接着剤成分用のアクリレートコポリマーは、約25℃未満、さらに好ましくは約10℃未満の合成T_gを有するように配合されることが好ましい。フィルム形成ポリマー成分は、約70℃未満の合成T_gを有するように配合されることが好ましい。モノマーのホモポリマーおよび感圧接着剤のガラス転移温度は、一般に、±5℃以内まで正確であり、示差走査熱量分析法で測定される。

【0009】

本発明の湿潤粘着性感圧接着剤は、次の一般式：

【化2】



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、 R^2 は、約4～約14個の炭素原子を有し、場合により1つまたは複数のヘテロ原子を含む、直鎖または分枝鎖の炭化水素基である)を有する感圧接着剤成分の(メタ)アクリル酸エステルモノマーを含むことが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、およびそれらの混合物からなる群より選択されることがさらに好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて約85重量%～約99重量%の量で、感圧接着剤成分中に存在することが好ましい。

【0010】

本発明の湿潤粘着性接着剤は、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、またはそれらの混合物である親水性酸性モノマーを含むことが好ましい。さらに好ましくは、この親水性酸性モノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸である。親水性酸性モノマーは、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて約50重量%～約99重量%の量でフィルム形成成分中に存在することが好ましい。

【0011】

本発明の湿潤粘着性感圧接着剤は、可塑剤、粘着付与剤、顔料、ガラスビーズ、ポリマーのビーズ、繊維、補強剤、シリカ、強化剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、またはそれらの混合物からなる群より選択される添加剤をさらに含んでもよい。さらに、本発明の湿潤粘着性感圧接着剤は、架橋することができる。

【0012】

本発明の別の態様は、支持体および

(a) (i) 平均して少なくとも4個の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(i i) 少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーとを含む感圧接着剤成分と

(b) (i) 平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(i i) 少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーとを含む、フィルム形成成分とを含む湿潤粘着性感圧接着剤を含む物品を提供する。

【0013】

この物品は、濡れた皮膚に接着することが好ましい。さらに好ましくは、この物品は、少なくとも約0.8 N/dmの、濡れた皮膚に対する初期接着力を有する。さらに、物品は、乾いた皮膚に対する初期接着力の少なくとも約65%の濡れた皮膚に対する初期接着力を有することが好ましい。

【0014】

本発明のさらなる態様は、湿潤粘着性感圧接着剤を作製する方法であって、重合に適した条件下で、

(i) 平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(i i) 少なくとも1つのモノエチレン性不飽和強化用モノマーと、

(i i i) 平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む、少なくとも1つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルと、

(i v) 少なくとも1つの親水性酸性モノマーとを配合するステップを含み、それぞれ、(i i i)と(i v)、または(i)と(i i)とを配合する前に、少なくとも(i)と(i i)、または(i i i)と(i v)が重合される、方法を提供する。

【0015】

平均して少なくとも4個の炭素有するアルキル基を含む少なくとも1つのモノエチレン性不飽和(メタ)アクリル酸エステルおよび少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーを加える前に、平均して4個未満の炭素有するアルキル基を含む少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和

(メタ) アクリル酸エステル、および少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーを共重合させることが好ましい。

【0016】

本発明のまた別の態様は、接着剤物品を使用する方法であって、支持体および支持体の少なくとも1つの表面に配置された湿潤粘着性感圧接着剤層を含む接着剤物品を提供するステップと、接着剤物品を皮膚に接着するステップとを含む方法を提供する。湿潤粘着性感圧接着剤は、

(a) (i) 平均して少なくとも4個の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和 (メタ) アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマーとを含む感圧接着剤成分と、

(b) (i) 平均して4個未満の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和 (メタ) アクリル酸エステルと、

(ii) 少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマーとを含むフィルム形成成分とを含むことが好ましい。

【0017】

本出願で使用する「感圧接着剤」または「PSA」は、軽い圧力（たとえば、指圧）のみを加えた後、多種多様な基材に乾燥粘着性を示し、よく接着する粘弾性材料を指す。感圧接着剤の許容できる量的な記述は、Dahlquist基準に示されており、約 4.0×10^5 パスカル未満（室温で測定）の貯蔵モジュラス（ G' ）を有する材料が感圧接着剤特性を有することを示す。

【0018】

本出願で使用する「湿潤粘着性接着剤」は、少なくとも湿った表面、好ましくは、湿った表面と乾いた表面の両者、特に皮膚に接着するとき、感圧接着剤特性を示す材料を指す。

【0019】

本出願で使用する「(メタ) アクリレートモノマー」は、非第三級アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

【0020】

本出願で使用する「親水性酸性モノマー」は、カルボン酸、スルホン酸、またはホスホン酸官能基を有する、水溶性エチレン性不飽和、遊離基反応性モノマーであり、遊離酸であっても部分的にまたは完全に中和された状態であってもよく、且つ（メタ）アクリレートモノマーと共重合可能である。

【0021】

本出願で使用する「コポリマー」は、2つ以上のタイプの重合可能なモノマーのポリマーを含み、従って、ターポリマー、テトラポリマー等を含み、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、または序列コポリマーを含んでもよい。

【0022】

好ましい実施形態の説明

一般に、感圧接着剤が、

(a) (i) ホモ重合したとき、好ましくは約10℃未満のガラス転移温度を有する、平均して少なくとも4個の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステル（本明細書ではモノマーAと呼ぶ）と、

(i i) ホモ重合したとき、好ましくは少なくとも約10℃のガラス転移温度を有する、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和強化用モノマー（本明細書ではモノマーBと呼ぶ）と
を含む感圧アクリレート接着剤と、

(b) (i) 平均して4個未満の炭素を有するアルキル基を含む、少なくとも1つの共重合したモノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステル（本明細書ではモノマーCと呼ぶ）と、

(i i) 遊離酸あるいは部分的にまたは完全に中和された状態のいずれかである、少なくとも1つの共重合した親水性酸性モノマー（本明細書ではモノマーDと呼ぶ）と

を含むフィルム形成成分と

を含む湿潤粘着性感圧接着剤が提供される。本発明による感圧接着剤は、濡れた皮膚に接着することが好ましい。

【0023】

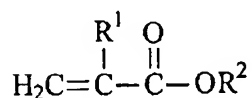
本発明はまた、接着剤の連続層または不連続層が配置された支持体基材を備える物品を提供する。このような物品は、好ましくは少なくとも約20 g/2.5 cm (0.8 ニュートン/デシメートル (ニュートン/デシメートル))、より好ましくは少なくとも約40 g/2.5 cm (1.6 N/dm) の濡れた皮膚に対する初期粘着力を有する。乾いた皮膚に対する初期粘着力を有するかかる物品は、好ましくは少なくとも約20 g/2.5 cm (0.8 N/dm)、より好ましくは少なくとも約40 g/2.5 cm (1.6 N/dm) である。この接着性物品（すなわち、接着剤の連続層または不連続層が配置された基材）は、乾いた皮膚に対する初期粘着力の好ましくは少なくとも約65%、より好ましくは少なくとも約75%、最も好ましくは少なくとも約100%の濡れた皮膚に対する初期粘着力を有する。実施例の項に記載する試験プロトコルを用いて、濡れた皮膚に対する粘着力と乾いた皮膚に対する粘着力とを比較することができる。本明細書では、濡れた皮膚は、その上に目で観察可能な水を有する。

【0024】

感圧接着剤成分用の（メタ）アクリレートモノマーA

モノマーAは、アルキル基が少なくとも4個の炭素原子（平均して）を有する、モノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステル（すなわち、アルキルアクリレートまたはメタクリレート）である。（メタ）アクリレートのアルキル基は、約4～約14個の炭素原子（平均して）を有することが好ましい。アルキル基は、場合により、ヘテロ原子を含んでもよく、線状であっても分枝状であってもよい。ホモ重合したとき、これらのモノマーは、一般に約10℃未満であるガラス転移温度を有する本質的に粘着性のポリマーを生じる。好ましいこのような（メタ）アクリレートモノマーは、次の一般式：

【化3】



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 であって、後者は、(メタ)アクリレートモノマーがメタクリレートモノマーである場合に相当し、 R^2 は、直鎖または分枝鎖の炭化水素基から広く選択され、場合により1個以上のヘテロ原子を含む。 R^2 基内の炭素原子数は、約4～約14個であることが好ましく、さらに好ましくは約4～約8個である)を有する。

【0025】

モノマーAの例としては、2-メチルブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、n-デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、およびイソノニルアクリレートなどが挙げられるが、その限りではない。モノマーAとして使用することができる好ましい(メタ)アクリレートとしては、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、およびn-ブチルアクリレートなどがある。Aモノマーとして分類される様々なモノマーの組み合わせを使用して、本発明の混合物の感圧接着剤成分を作ることができる。

【0026】

本発明の湿潤粘着性接着剤の感圧接着剤成分の共重合可能な混合物は、感圧接着剤成分中の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、少なくとも約85重量パーセント(重量%)のモノマーAを含むことが好ましく、さらに好ましくは、少なくとも約90重量%、最も好ましくは、少なくとも約95重量%の、モノマーAを含む。好ましくは、本発明の共重合可能な混合物は、感圧接着剤成分の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、約99重量%以下のモノマーAを含み、さらに好ましくは、約98重量%以下、最も好ましくは、約96重量%以下の、モノマーAを含む。

【0027】

感圧接着成分用の強化用モノマー B

モノエチレン性不飽和強化用モノマーであるモノマー B は、コポリマーのガラス転移温度を上昇させる。本明細書で使用する「強化用」モノマーは、接着剤のモジュラスを上昇させ、それによって、強度を高めるものである。好ましくは、モノマー B は、少なくとも約 10℃ のホモポリマー T_g を有する。さらに好ましくは、モノマー B は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、およびアクリレートを含む、強化用モノエチレン性不飽和遊離基共重合可能な（メタ）アクリル系モノマーである。モノマー B の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、アセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-エチル-N-アミノエチルアクリルアミド、N-エチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N, N-ジメチロールアクリルアミド、N, N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、および 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアクリルアミド等のアクリルアミド類が挙げられるが、それらに限定されない。モノマー B のその他の例としては、アクリル酸およびメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、2, 2-（ジエトキシ）エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、メチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、2-（フェノキシ）エチルアクリレートまたはメタクリレート、ビフェニルアクリレート、t-ブチルフェニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジメチルアダマンチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、フェニルアクリレート、N-ビニルピロリドン、および N-ビニルカプロラクタムなどが挙げられる。モノマー B として使用することができる好ましい強化用一官能価アクリル系モノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸などがある。B モノマーとして分類される様々な強化用一官能価モノマーの組合わせを使用して、本発明の混合物の作製に使用される感圧接着剤成分用のコポリマーを作ることがで

きる。

【0028】

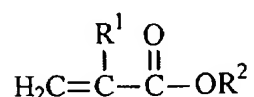
好ましくは、本発明の湿潤粘着性接着剤の感圧接着剤成分の共重合可能な混合物は、感圧接着剤成分の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、少なくとも約1重量%のモノマーBを含み、さらに好ましくは、少なくとも約2重量%、最も好ましくは、少なくとも約6重量%の、モノマーBを含む。好ましくは、本発明の共重合可能な混合物は、共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、約15重量%以下のモノマーBを含み、さらに好ましくは、約10重量%以下、最も好ましくは、約5重量%以下の、モノマーBを含む。

【0029】

フィルム形成成分用の（メタ）アクリレートモノマーC

モノマーCは、アルキル基が4個未満の炭素原子（平均して）を有する、モノエチレン性不飽和（メタ）アクリル酸エステル（すなわち、アルキルアクリレートまたはメタクリレート）である。（メタ）アクリレートのアルキル基は、約1～約2個の炭素原子（平均して）を有することが好ましい。ホモ重合したとき、これらのモノマーは、約120℃以下のT_gを有する本質的に非粘着性のポリマーを生じる。好ましい（メタ）アクリレートモノマーは、次の一般式：

【化4】



（式中、R¹はHまたはCH₃であり、R²は、直鎖または分枝鎖の炭化水素基から広く選択され、1つ以上のヘテロ原子を場合により含む。R²基内の炭素原子数は、1または2であることが好ましい）を有する。

【0030】

モノマーCの例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、およびプロピルメタクリレートなどが挙げられるが、それらに限定されない。モノマーCとして使用することができる

好ましい（メタ）アクリレートとしては、エチルアクリレートおよびメチルメタクリレートなどがある。Cモノマーとして分類される様々なモノマーの組合わせを使用して、本発明の混合物のフィルム形成成分を作ることができる。

【0031】

好ましくは、本発明の湿潤粘着性接着剤のフィルム形成成分共重合可能な混合物は、フィルム形成成分の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、少なくとも約50重量パーセント（重量%）のモノマーCを含み、さらに好ましくは、少なくとも約75重量%、最も好ましくは、少なくとも約85重量%の、モノマーCを含む。好ましくは、本発明の湿潤粘着性接着剤中の共重合可能な混合物は、フィルム形成成分の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、約99重量%以下のモノマーCを含み、さらに好ましくは約95重量%以下のモノマーCを含む。

【0032】

フィルム形成成分用の親水性酸性モノマーD

本発明の湿潤粘着性接着剤の感圧接着剤成分またはフィルム形成成分のいずれかで使用するのに有用な、共重合した親水性酸性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、およびそれらの混合物から選択されるものなどがあるが、それらに限定されない。酸性コモノマーは、遊離酸として存在してもよく、または完全にまたは部分的に中和された形で存在してもよい。適当な中和剤としては、金属水酸化物（たとえばNaOH）、四級アミン類などがある。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、等々が挙げられるが、それらに限定されない。必要に応じて、これらのモノマーの様々な組合わせを使用することができる。強化用（メタ）アクリレート感圧接着剤で利用でき且つ有効であるため、特に好ましい親水性酸性モノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸であり、最も好ましくは、アクリル酸である。モノマーDは、モノマーBの部分集合であるため、両成分には

、同一の第2のモノマーが存在してもよい。

【0033】

好ましくは、本発明の湿潤粘着性のフィルム形成成分の共重合可能な混合物は、フィルム形成成分の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、少なくとも約1重量%のモノマーDを含み、さらに好ましくは少なくとも約5重量%の好ましくは、本発明の共重合可能な混合物は、フィルム形成成分中の共重合可能なモノマーの総重量に基づいて、約50重量%以下のモノマーDを含み、さらに好ましくは約25重量%以下、最も好ましくは約15重量%以下の、モノマーDを含む。

【0034】

場合により存在しうるモノマー

本発明の湿潤粘着性接着剤のいずれかの成分のモノマーと共重合可能な少量のモノマー、たとえばビニルエステル、およびN-ビニルラクタム類を使用してもよい。例としては、ポリスチレンマクロマー、ポリ(メチルメタクリレート)マクロマー、ポリ(メトキシエチレングリコール)マクロマー、4-(N,N-ジメチルアミド)ブチルアクリレート；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等の、N-ビニルラクタム類；およびN-ビニルホルムアミドなどがあるが、それらに限定されない。必要に応じて、これらのモノマーの様々な組み合わせを使用することができる。好ましくは、場合により存在しうるモノマーは、成分の約2重量%～約20重量%の量で、本発明の湿潤粘着性接着剤のいずれか成分に含まれることができる。

【0035】

架橋剤

たとえば、本発明の接着剤の、剪断強さ、凝集強さ、コントロール弾性モジュラス、およびプレ接着粘着性を改良するために、感圧接着剤成分のモノマーから形成されるコポリマーならびにフィルム形成成分中のものを架橋することができる。架橋剤は、モノマーAおよびBおよび/またはモノマーCおよびDと共重合されるものであることが好ましい。架橋剤は、化学的架橋(たとえば、共有結合)を生じさせることができる。あるいは、架橋剤は、たとえば、相分離または酸

塩基相互作用による強化ドメインの形成に起因する物理的架橋を生じさせることができる。適当な架橋剤は、米国特許第4, 379, 201号(Heilman)、第4, 737, 559号(Kellen)、第5, 506, 279号(Babu等)、および第4, 554, 324号(Husman)に開示されている。様々な架橋剤の組合わせを使用して、本発明で使用されるコポリマー成分を作ることができる。しかし、このような架橋剤は場合により使用される成分であることを理解しなければならない。

【0036】

このような架橋剤としては、たとえば、多価アジリジン等の熱架橋剤などがある。その1例は、しばしば「ビスアミド」と呼ばれる、1, 1'-(1, 3-フェニレンジカルボニル)-ビス-(2-メチルアジリジン)である。このような化学的架橋剤は、重合後に酸官能基を含む溶剤系接着剤に加え、塗布された接着剤の炉乾燥中に、熱によって活性化させることができる。

【0037】

もう1つのクラスの架橋剤は、米国特許第4, 737, 559号(Kellen)に開示されているもの等の、オルト-芳香族ヒドロキシル基を含まない、共重合可能なモノエチレン性不飽和芳香族ケトンモノマーである。具体例としては、パラ-アクリルオキシベンゾフェノン、パラ-アクリルオキシエトキシベンゾフェノン、パラ-N-(メチルアクリルオキシエチル)-カルバモイルエトキシベンゾフェノン、パラ-アクリルオキシアセトフェノン、オルト-アクリルアミドアセトフェノン、アクリル化アントラキノン類等々がある。他の適当な架橋剤としては、架橋反応を実行するのに遊離基を頼みにする化学的架橋剤などがある。たとえば、ペルオキシド類等の試薬は、遊離基の前駆体の役割を果たす。十分に加熱したとき、これらの前駆体は、ポリマー鎖の架橋反応をもたらす遊離基を生成する。

【0038】

熱架橋剤または感光性架橋剤を別にして、架橋は、たとえば、 γ ビームまたはe-ビーム放射線等の、高エネルギー電磁放射線を使用して行うことができる。

【0039】

物理的架橋剤も使用することができる。1つの実施形態では、物理的架橋剤は、ビニル官能基を含み、且つポリスチレンおよびポリメチルメタクリレートを主成分とするもの等の、高T_gマクロマーである。このようなビニル末端ポリマー架橋用モノマーは、高分子モノマー（すなわち、「マクロマー」）と呼ばれることもある。このようなモノマーは周知であり、米国特許第3,786,116号（Milkovich等）および第3,842,059号（Milkovich等）、ならびに、Y. Yamashita等, Polymer Journal, 14, 255-260（1982）、およびK. Ito等, Macromolecules, 13, 216-221（1980）に開示されている方法で調製することができる。一般に、このようなモノマーは、陰イオン重合または遊離基重合で調製される。

【0040】

金属架橋剤も有用である。例としては、金属含有塩類または他の金属含有化合物などが挙げられる。適当な金属としては、たとえば、亜鉛、チタンなどがある。金属含有化合物の例としては、酸化亜鉛、炭酸アンモニウム亜鉛、ステアリン酸亜鉛等々が挙げられる。

【0041】

使用する場合、感圧接着剤を架橋させて十分な凝集強さを提供し、関心のある基材に対して所望の最終的接着力特性をもたらすのに十分な量を意味する有効な量で、架橋剤を使用する。使用する場合、モノマー100部を基準にして約0.1部～約10部の量で架橋剤を使用することが好ましい。

【0042】

その他の添加剤

接着剤の特性を変えるために、その他の添加剤を、感圧接着剤成分およびフィルム形成成分用の重合可能な混合物中に含めてもよく、あるいは、これらの2成分の混合物の配合時または塗布時に加えてもよい。このような添加剤、または充填剤としては、可塑剤、粘着付与剤、顔料、ガラスまたはポリマーのバブルまたはビーズ（発泡であっても未発泡であってもよい）、繊維、補強剤、疎水性または親水性シリカ、強化剤、難燃剤、酸化防止剤、ポリエステル、ナイロン、およ

びポリプロピレン等の細かく粉碎したポリマー粒子、および安定剤などがある。
添加剤は、所望の最終用途特性を得るのに十分な量で加えられる。

【0043】

含まれる場合、可塑剤は、本発明の湿潤粘着性接着剤の感圧接着剤特性を改良するように、湿潤粘着性接着剤で使用するのに適するように選択される。可塑剤は、コポリマーと相溶性であり、且つ不揮発性であることが好ましい。一般に、組成物からの顕著なブリージングまたは移行により、湿潤粘着性接着剤特性が失われることがある。

【0044】

特に有用な可塑剤としては、ポリエチレンオキシド類、ポリプロピレンオキシド類、ポリエチレングリコール類等のポリアルキレンオキシド類；商品名PYCAL 94で市販されているもの（ICI CHEMICALSからの、ポリエチレンオキシドのフェニルエーテル）等の、アルキルまたはアリアル官能化ポリアルキレンオキシド類；商品名ベンゾFLEX 400で市販されている（Velsicol CHEMICALSからの、ポリプロピレングリコールジベンゾエート）、ベンゾイル官能化ポリエーテル類、およびポリエチレンオキシド類のモノメチルエーテル類、およびそれらの混合物などがある。その他の有用な薬剤としては、商品名PLURONIC、TETRONICで市販されているもの（両者ともに、BASF, Mount Olive, NJから）等の、ポリアルキレンオキシドブロックコポリマー可塑剤などがある。可塑剤は、約2～50 pph（（メタ）アクリレートおよび親水性酸性モノマー100部当たりの重量部）の量で 사용할ことができる。一般に、可塑剤は、約5～25 pphの量で接着剤中に存在する。必要な可塑剤の量は、重合可能な混合物中に使用される（メタ）アクリレートおよび親水性酸性モノマーのタイプおよび比率、ならびに組成物中に使用される可塑剤の化学的クラスおよび分子量によって異なる。適当な粘着付与剤は、国際公開第WO 97/23577号（Hyde等）に記載されており、また、商品名FORAL 85でHercules, Inc. から市販されているもの等のロジンエステル、商品名PICCOTEX LC-55 wkで市販されているもの等の芳香族樹脂、商品名PICCOTAC 95で市販されているもの

等の脂肪族樹脂（両者ともに、Hercules, Inc. から）、 α -ピネンおよび β -ピネン等のテルペン樹脂（それぞれ、商品名PICCOLYTEA-115およびZONAREZB-100で、両者ともArizona Chemical Co. から市販）、および商品名ECR-180でExxon Chemical Co. から市販されているもの等の炭化水素樹脂等がある。

【0045】

重合開始剤

遊離基開始剤は、（メタ）アクリレートと酸性コモノマーとの共重合を助けるように加えることが好ましい。使用される開始剤のタイプは、重合方法によって異なる。モノマーの重合可能な混合物を重合するのに有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテルまたはベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、2-メチル-2-ヒドロキシプリピオフェノン等の置換ベンゾインエーテル類、2-ナフタレン塩化スルホニル等の芳香族塩化スルホニル類、および1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム等の光活性な酸化物などがある。市販の光開始剤の一例は、IRGACURE 651（2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、Ciba-Geigy Corporationから市販）である。適当な熱開始剤の例としては、AIBN（2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル））、tert-ブチルヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類、およびベンゾイルペルオキシドおよびシクロヘキサネルオキシド等のペルオキシド類などが挙げられる。一般に、開始剤は、共重合可能なモノマーの重量を基準にして、約0.005重量%～約1重量%の量で存在する。

【0046】

重合連鎖移動剤

本組成物は、重合した組成物の分子量を調節するために、連鎖移動剤も場合により含む。連鎖移動剤は、遊離基重合を制御する物質であり、一般に、当技術分野で周知である。適当な連鎖移動剤としては、アルコール類（たとえば、メタノール、エタノールおよびイソプロパノール）、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素；ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、イソオクチ

ルチオグリコラート (IOTG)、2-エチルヘキシルチオグリコラート、2-エチルヘキシルメルカプトプリピオネート、2-メルカプトイミダゾール、および2-メルカプトエチルエーテル等のイオウ化合物およびそれらの混合物などがある。有用な連鎖移動剤の量は、望ましい連鎖移動剤の分子量およびタイプによって異なる。非アルコール連鎖移動剤は、一般に、総モノマー100部当たり約0.001~約10重量部の量で使用され、好ましくは、約0.01部~約0.5部、最も好ましくは約0.02部~約0.20部の量で使用され、アルコール含有系の場合には、もっと多くてもよい。

【0047】

接着剤法組成物の作製方法

本発明の湿潤粘着性接着剤中の各接着剤成分（すなわち、感圧接着剤成分およびフィルム形成成分）を、多種多様な従来の遊離基重合方法で重合することができる。適当な方法としては、米国特許第4,181,752号 (Martens等)、第4,833,179号 (Young等)、第5,804,610号 (Hammer等) および第5,382,451号 (Johnson等) に記載されているものなどがある。

【0048】

たとえば、溶液重合方法では、アルキル（メタ）アクリレートモノマーおよび酸性モノマーを、適当な不活性な有機溶剤、および使用する場合、遊離基共重合可能な架橋剤と一緒に、スターラー、温度計、コンデンサー、添加用ロート、およびサーモウォッチを備えた4つ口反応容器に入れる。このモノマー混合物を反応容器に入れた後、濃縮した熱遊離基開始剤溶液を添加用ロートに加える。次いで、反応容器全体および添加用ロートおよびそれらの内容物を、窒素でパージし、不活性な雰囲気を作る。いったんパージしたら、容器内の溶液を加熱して、添加した熱開始剤を分解し、反応中ずっと混合物を攪拌する。一般に、約20時間で、約98~約99%の転換が得られる。必要に応じて溶剤を除去し、ホットメルト塗布可能な接着剤を生成する。必要であれば、適当な不活性な有機溶剤は、反応物および生成物に対して不活性な有機液体であってもよく、そうでなければ反応に悪影響を及ぼさない。このような溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、

メチルエチルケトン、およびそれらの混合物などがある。溶剤の量は、反応物（モノマー、架橋剤、開始剤）および溶剤の総重量に基づいて、一般に約30重量%～約80重量%である。

【0049】

別の重合方法は、モノマー混合物の紫外線（UV）開始光重合である。この組成物は、適当な光開始剤および架橋剤と共に、可撓性担体ウェブ上に塗布され、不活性な雰囲気、すなわち、窒素雰囲気等の無酸素雰囲気で重合される。十分に不活性な雰囲気を実現することができる。光活性な被覆層を、実質的に紫外線を通すプラスチックフィルムで覆い、一般に、約500ミリジュール/cm²の総線量を与える蛍光灯型の紫外線ランプを使用して、空気中で、そのフィルムを通して照射する。

【0050】

米国特許第4,619,979号（Kotnour等）および第4,843,134号（Kotnour等）に記載されている、押出機内での連続遊離基重合；米国特許第5,637,646号（Ellis）に記載の、バッチ反応器を使用した本質的に断熱的な重合方法；および、米国特許第5,804,610号（Hamer等）に記載の、パッケージド・プレ接着剤組成物を重合するために説明された方法等の無溶媒重合方法を使用して、ポリマーを作ることが可能である。

【0051】

本発明による接着剤組成物は、PSA成分を混合することによって形成することができ、また、モノマーAおよびBの重合中に、フィルム形成成分すなわちモノマーCおよび／またはDが存在してもよい。あるいは、モノマーCおよびDの重合中に、モノマーAおよび／またはBが存在してもよい。

【0052】

本発明の接着剤組成物を、ブラシ、ロール、スプレー、スプレッド、ワイヤー、グラビア、トランスファーロール、エアナイフ、ドクターブレード塗布を含む様々な塗布方法で、またはホットメルト被覆で、支持体に塗布することができ、後者が好ましい。

【0053】

組成物が溶剤または水を含む場合、たとえば、接着テープを提供するために、組成物をある一定の温度（たとえば、約65℃～約120℃）で、ある一定の時間（たとえば、数分ないし約1時間）乾燥させる。接着剤層の厚さは、約10 μ m～数100 μ mの広い範囲にわたって様々であってもよい（たとえば、約200 μ m）。

【0054】

いったん接着剤組成物を塗布し、場合により架橋したら、ポリオレフィン（たとえば、ポリエチレンまたはポリプロピレン）フィルム、ポリエステル（たとえば、ポリエチレンテレフタレート）フィルム、またはプラスチックフィルム等の、一時的な、除去可能な剥離ライナー（すなわち、保護用支持体）で、物品の接着剤表面を、任意に保護してもよい。このようなフィルムを、シリコーン類、ワックス類、フルオロカーボン類等の、剥離材料で処理してもよい。

【0055】

支持体および物品

濡れた皮膚または湿った皮膚および類似の表面に接着する本発明の湿潤粘着性感圧接着剤は、多くの医療用途で有用である。たとえば、これらの湿潤粘着性接着剤は、サージカルテープ、帯具、アスレチックテープ、創傷用包帯、および創傷等の湿った皮膚表面または湿りがちな身体の領域に接着するためのドレープ等の医療用途で有用である。閉塞性（実質的に非通気性）および非閉塞性の（通気性の）支持体を含む、医用に適した支持体上に、湿潤粘着性接着剤を塗布することができる。閉塞性の支持体は、低透気度支持体として知られる。閉塞性支持体の非限定的例としては、フィルム、フォームおよびそれらのラミネートなどが挙げられる。非閉塞性支持体の非限定的例としては、米国特許第5,496,603号（R i e d e l等）に記載のもの等の、織物、不織布（水絡材料等）、メルトブローンウェブ、フォーム、および熱エンボス加工した不織布などが挙げられる。

【0056】

一般に、湿潤粘着性接着剤は、支持体の少なくとも1つの主用表面上の連続し

たまたは不連続の塗膜の形態である。支持体は、1つ以上の層を含んでもよい。適当な支持体の例としては、ポリエステル（たとえば、HYTREL 4056等の、HYTRELの名称で、DuPont Co. から市販）、ポリウレタン（たとえば、ESTANE 58309等の、ESTANEの名称で、B. F. Goodrich Co. から市販）、ポリエーテルブロックアミド（たとえば、PEBAX 2533および3533等の、PEBAXの名称で、Atochem Co. から市販）、および多孔性ポリエチレン樹脂等の、親水性成分の含有率が比較的低い材料等が挙げられる。親水性成分の含有率が比較的高い（従って、水蒸気透過特性が高い）材料も適する。例としては、PEBAX 4011 RN00（Atochem Co.）等のある種のポリエーテルアミド類、および米国特許第4,598,004号（Heinecke）に記載のポリウレタン類などが挙げられる。包帯の水蒸気透過特性を調整するために、両クラスを材料を互いに組合せて（たとえば、サンドイッチ型配置で）使用することも可能である。

【0057】

実施例

本発明の範囲を限定する意図のない以下の実施例により、本発明をさらに説明する。実施例において、全ての部、比率、およびパーセンテージは、特に指示がなければ重量基準である。以下の試験方法を使用して、実施例で作製した湿潤粘着性接着剤組成物を評価し、特性づけた。全ての材料は、特に指示または記載がなければ、たとえば、Aldrich Chemicals（Milwaukee, WI）から市販されている。

【0058】

試験プロトコール

ヒト皮膚に対する、組成物のテープ性能の評価は、本質的に個性の強い決定である。ヒト皮膚は、組成、局所解剖学、および様々な体液の有無に多様性がある。しかし、本明細書に記載の通り、数人からの試験結果を使用することにより、テープ特性の相対的な平均値が得られる。

【0059】

乾いた皮膚および濡れた皮膚に対する接着力

濡れた皮膚および乾いた皮膚に対する、初期皮膚接着力 (T_0) および様々な休止時間後の接着力 (T_{24} , T_{48}) を、5700 Old Orchard Road, Skokie, ILにあるSpecifications and Technical Committee of the Pressure-sensitive Tape Councilが確立した試験プロトコルである、広く認められているPSTC-1剥離接着試験(参照により本明細書に援用する)に従って、測定した。生きているヒトの皮膚にテープを貼付することにより、我々の目的に合わせて試験を改変した。

【0060】

乾いた皮膚接着力試験の場合、それぞれ、幅2.5 cm×長さ7.6 cmの2つのサンプル(1つは T_0 用、1つは T_{24} または T_{48} 用)を、6人のヒト被験者の各背中に貼付した。被験者を、腕を体側に置き、頭を片側に向けて、伏臥位にさせた。皮膚を伸ばしたり引張ったりせずに、各サンプルの長さを脊柱に対して直角に置いて、サンプルを脊柱の両側に貼付した。

【0061】

初期(T_0)濡れた皮膚接着力試験の場合、サンプルを貼付する直前に、皮膚を目に見えるほど濡らすために一定量の水(約20 μ l)をスプレーした皮膚に、サンプルを上述の方法で貼付した。

【0062】

およそ2.5 cm/秒の速度で移動する2 kgのローラーを前後に一度通過させて、サンプルを押しつけた。貼付中、ローラーに手の圧力は全く加えなかった。

【0063】

次いで、貼付の5分後(T_0 濡または乾)、あるいは24または48+/-2時間後(T_{24} / T_{48})に、2.5 cmのクリップに取り付けた11.3 kgのテストラインを備えた従来の接着力テスターを使用して、剥離角度180°および剥離速度15 cm/分でサンプルを剥した。手でサンプル約1 cmを皮膚から持ち上げ、上がった縁にクリップを取り付けるることにより、脊柱から最も遠いサ

ンプルの縁にクリップを取り付けた。接着力テスターは、電動キャリッジに固定された歪計であった。

【0064】

各テープサンプルを除去するのに要した力の測定値を（6サンプル実施の平均として）ニュートン（N）／dmで報告した。濡れた皮膚または乾いた皮膚に対する初期接着力は、少なくとも0.8 N／dmであることが好ましい。濡れた初期接着力と乾いた初期接着力との比率は、少なくとも0.65であることが好ましい。

【0065】

テープの優しさ

サンプルテープをヒト被験者に繰り返し貼付することが、皮膚に及ぼす影響を評価する臨床方法を使用して、実施例のテープを試験した。乾いた皮膚接着力試験に関して上述した方法で、テープサンプルをヒト被験者の背中に貼付し、次いで、24+/-2時間後に、手で剥す。次いで、臨床研究者が、テープの下の領域の状態を視覚的に評価し、その状態が許容できる場合、新しいテープ片を同じ箇所に貼付し、次いで、さらに24+/-2時間後に手で剥す。この一連の手順で、最高8回のテープ貼付を繰り返し、その後、試験を停止する。皮膚状態の視覚的評価には、被験部位の紅斑および水腫（赤さおよび腫脹）ならびに表皮剥脱（皮膚剥離）の量に基づく、皆無である「0」から多大である「5」までの段階による評価が含まれる。臨床医が部位を2.0以上と評価した場合、皮膚の状態は許容できないと考えられ、さらなるテープサンプルは貼付しない。

【0066】

優しさのデータを、同じ実験（すなわち、同じヒト被験者で、同じ持続期間）で試験した、3M Company, St. Paul, MNから商品名MICROPOREで市販されている不織支持体テープの貼付回数と比較したときの、被験テープの貼付回数との差である、数値として表す。たとえば、MICROPOREテープの平均貼付回数（試験対象者6～10人）が8.00であり、サンプルが平均値7.17を有する場合、サンプルは、0.83の評点を受ける。次いで、以下の段階に基づいて、評点を優しさの説明に割り当てる。

【0067】

【表1】

評点	評価
0.00～1.00	非常に優しい
1.00～2.00	優しい
2.00～3.25	中程度に優しい
3.25～4.50	中程度に外傷性
4.50～5.50	外傷性
5.50～6.50	非常に外傷性

【0068】

透気度

Gurley デンソメーターの内部シリンダーが、空気100ccを、サンプルの25mm円形サンプルを通過させるのに必要な時間（秒）を、ASTM D 737-75に記載のものと類似の方法で測定する手順で、透気度を評価した。
>100秒のGurley透気度値を有するサンプルを閉塞性と考える。

【0069】

水蒸気透過率 (MVTR)

MVTRを、ASTM E 96-80に記載のものと類似した方法で、40℃にて評価し、平方メートル当たり1日当たり透過したグラム ($g/m^2/24hr$) で表した。テープサンプルは、水蒸気を通すと考え500 $g/m^2/24hr$ 以上のMVTR値を示さなければならない。

【0070】

実施例1～11および比較例1～2

感圧接着剤 (PSA) 混合物および対応する接着テープの作製

イソオクチルアクリレート (IOA) /メチルメタクリレート (MMA) (96/4) 成分PSA (米国特許第4,833,179号 (Young等)、実施例5に記載の通りに調製した、「PSA A」と、エチルアクリレート (EA)

／アクリル酸 (AA) (92/8) コポリマー (AVALURE AC 210, B. F. Goodrich, Cleveland, OH) または MMA/EA/AA (55/33/12) ターポリマー (AVALURE AC 315, B. F. Goodrich) のいずれかからなるフィルム形成成分とを配合することにより、一連のホットメルトポリアクリレート PSA を調製した。このポリマー混合物に、親水性可塑剤メトキシポリ (エチレングリコール) (MPEG 550, Union Carbide, Danbury, CN) および／または以下の粘着付与樹脂の1つを場合により加えた：ロジン系 FORAL 85 (Hercules Inc., Wilmington, DE) または炭化水素粘着付与剤 ECR180 (Exxon Chemical Co., Houston, TX)。親水性ポリマー TETRONIC 904 (BASF, Mount Olive, NJ) を、実施例11の接着剤組成物に含めた。各ポリマー混合物の場合、コンタクトダイコーティングステーションを備えた二軸スクリュウ押出機 (温度を140℃以下に維持) に溶融成分を加え、均質になるまで配合し、次いで、米国特許第5,631,073号、第5,679,190号、および第5,496,603号 (全て、Reidel等に付与) に記載の通りに、約25.1 g/m² の塗布量で、不織ポリエステル／レーヨン支持体上に塗布した。

【0071】

続いて、このようにして得られた接着テープ (実施例1～11) を、本明細書に記載の試験プロトコールに従って、皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度について評価した。PSA ポリマー混合物の組成および皮膚接着力の評価結果を、表1Aに示す。テープ優しさ、MVTR、および透気度の評価結果を、表1Bに示す。表1Aおよび1Bの両者に、PSA A塗布のみの不織支持体 (比較例1) の試験結果、および3M Company, St. Paul, MN. から市販されているMICROPOREサージカルテープ (比較例2) の試験結果も示す。

【0072】

これらの実施例1～11のPSAポリマー混合物で被覆された接着テープは全て、濡れた皮膚 (少なくとも1.67 N/dm) および乾いた皮膚 (少なくとも

1. 38 N/dm) に対して良好な初期皮膚接着力、および好ましい湿／乾接着力比率を示した。各実施例について、乾いた皮膚および濡れた皮膚に対する接着力は、PSA Aのみで被覆された不織ポリエステル／レーヨン支持体（比較例1）より大きかった。これらの接着テープ実施例は、比較例1よりも有意に改良された、優れた通気性（MVTRおよび透気度値に基づく）も示した。実施例は、テープ優しさ試験に基づいて、非常に優しいから中程度に優しいまでの範囲であった。

【0073】

【表2】

表1 A

表 1 A PSA ポリマー混合物および対応する接着テープ(ポリエステル/レーヨン支持体) 皮膚接着力結果									
例	PSA ポリマー混合物		組成	テープ: 皮膚接着力 (N/dm)					
	成分			T ₀ (乾)	T ₀ (濡)	T ₀ (濡)/T ₀ (乾)	T ₂₄ (乾)		
1	PSA A/AC 210		80/20	2.22	2.99	1.35	8.88		
2	PSA A/AC 210/MPEG		75/20/5	2.19	2.80	1.28	8.62		
3	PSA A/AC 210/MPEG		80/10/10	1.67	2.29	1.37	8.23		
4	PSA A/AC 210/MPEG		90/5/5	1.57	1.67	1.06	7.14		
5	PSA A/AC 210/MPEG/ECR 180		70/14/8/8	2.12	2.51	1.18	10.42		
6	PSA A/AC 210/MPEG/FORAL 85		70/14/8/8	2.15	3.06	1.42	9.26		
7	PSA A/AC 315/ECR 180		70/15/15	1.38	2.19	1.59	6.82		
8	PSA A/AC 315/FORAL 85		70/15/15	2.29	2.64	1.15	7.14		
9	PSA A/AC 315/MPEG/ECR 180		70/8/8/14	1.87	1.87	1.00	6.37		
10	PSA A/AC 315/MPEG/FORAL 85		70/8/8/14	2.06	2.48	1.20	6.50		
11	PSA A/AC315/TETRONIC 904		80/10/10	1.67	1.77	1.06	7.71		
C1	PSA A		100	1.29	1.22	0.95	7.33		
C2	MICROPORE サージカルテープ			0.88	2.50	2.84	4.13		

【0074】

【表3】

表1B

表1B PSA ポリマー混合物および対応する接着テープ (ポリエステル/レーヨン支持体) テープ優しさ、MVTR、および透気度結果					
例	PSA ポリマー混合物		接着テープ		
	成分	組成	テープ優しさ	MVTR (g/m ² /24 時間)	透気度 (秒)
1	PSA A/AC 210	80/20	1.17	2796	23.0
2	PSA A/AC 210/MPEG	75/20/5	0.50	3468	18.2
3	PSA A/AC 210/MPEG	80/10/10	0.17	4210	4.4
4	PSA A/AC 210/MPEG	90/5/5	0.67	1169	118.7
5	PSA A/AC 210/MPEG/ECR 180	70/14/8/8	0.00	2093	14.0
6	PSA A/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/14/8/8	0.00	2923	4.4
7	PSA A/AC 315/ECR 180	70/15/15	2.17	1034	20.1
8	PSA A/AC 315/FORAL 85	70/15/15	3.17	1982	23.0
9	PSA A/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	1.50	1469	98.0
10	PSA A/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	3.17	2109	14.1
11	PSA A/AC315/TETRONIC 904	80/10/10	0.40	1093	55.5
C1	PSA A	100	0.50	464	174.0
C2	MICROPORE サージカルテープ		0.00	5269	2.2

【0075】

実施例12～29および比較例3

PSA混合物および対応する接着テープの作製

一般に、米国特許第5,804,610号の実施例1に記載されている通りに、0.05%ABP光開始剤（（パラアクリルオキシベンゾフェノン、米国特許第4,737,559号（Kellen等）に記載）を用いて調製されたIOA/AA（96/4）コポリマーPSA（「PSA B」）を、「PSA A」の代わりに使用したこと以外は、実施例1～11に記載の通りに、一連のホットメルトポリアクリレートPSAポリマー混合物および対応する接着テープを作製した。各ポリマー混合物の場合、コンタクトダイコーティングステーションを備えた二軸スクリュウ押出機（温度を140℃以下に維持）に熔融成分を加え、均質になるまで配合し、次いで、米国特許第5,631,073号、第5,679,190号、および第5,496,603号（全て、Reidel等に付与）に記載の通りに、約25.1g/m²の塗布量で、不織ポリエステル/レーヨン支持体上に塗布した。塗布の数日後、接着テープサンプルを、700mJのUV-A/cm²でUV硬化させた。塗布後硬化条件を最適化するための試みは、これらの実施例で何も行わなかった。

【0076】

続いて、このようにして得られた接着テープ（実施例12～29）を、本明細書に記載の試験プロトコールに従って、皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度について評価した。PSAポリマー混合物の組成および皮膚接着力の評価結果を、表2Aに示す。テープ優しさ、MVTR、および透気度の評価結果を、表2Bに示す。表2Aおよび2Bの両者に、市販のMICROPOREサージカルテープ（比較例3）の試験結果も示す。

【0077】

観察結果

T₀濡れおよび乾燥は、全て、1.35N/dmより上で、濡/乾燥初期接着力比のほぼ全部が>0.8であった。MVTRおよび透気度でわかるように、全てのサンプルが高通気性であり、ほぼ全部が、優しいまたは非常に優しいと評価される。

【0078】

【表4】

表2 A

PSA ポリマー混合物および対応する接着テープ(ポリエステル/レーヨン支持体)皮膚接着力結果									
例	PSA ポリマー混合物			テープ:皮膚接着力 (N/dm)					
	成分	組成	T ₀ (乾)	T ₀ (濡)	T ₀ (濡)/T ₀ (乾)	T ₂₄ (乾)			
12	PSA B/AC 210	80/20	1.71	2.22	1.30	6.88			
13	PSA B/AC 210/MPEG	90/5/5	2.06	2.86	1.39	8.88			
14	PSA B/AC 210/MPEG	75/20/5	1.96	2.41	1.23	7.53			
15	PSA B/AC 210/MPEG	80/10/10	3.09	2.64	0.85	8.30			
16	PSA B/AC 210/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	7.01	4.73	0.67	10.23			
17	PSA B/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	9.39	5.60	0.60	10.42			
18	PSA B/AC 315	90/10	1.29	1.77	1.37	4.63			
19	PSA B/AC 315/ECR 180	70/15/15	1.35	1.46	1.08	6.88			
20	PSA B/AC 315/ECR-180	70/15/15	1.51	2.07	1.37	7.87			
21	PSA B/AC 315/FORAL 85	70/15/15	2.38	3.08	1.29	8.20			
22	PSA B/AC 315/MPEG	60/20/20							
23	PSA B/AC 315/MPEG	90/5/5	1.83	2.35	1.28	7.53			
24	PSA B/AC 315/MPEG	70/10/20	3.60	3.27	0.91	8.80			
25	PSA B/AC 315/MPEG	80/10/10	1.88	2.61	1.39	8.38			
26	PSA B/AC 315/MPEG	60/20/20	2.91	2.38	0.82	7.40			
27	PSA B/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	5.44	4.46	0.82	9.22			
28	PSA B/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	4.20	4.46	1.06	5.91			
29	PSA B/AC 315/TETRONIC 904	80/10/10	2.66	3.36	1.26	9.65			
C3	MICROPORE サージカルテープ		0.80	2.44	3.05	3.79			

【0079】

【表5】

表2B

表2B PSAポリマー混合物および対応する接着テープ(ポリエステル/レーヨン支持体) テープ優しさ、MVTR、および透気度結果					
例	PSAポリマー混合物		接着テープ		
	成分	組成物	テープ優しさ	MVTR (g/m ² /24時間)	透気度 (秒)
12	PSA B/AC 210	80/20	0.00	8044	1.1
13	PSA B/AC 210/MPEG	90/5/5	0.50	5016	1.1
14	PSA B/AC 210/MPEG	75/20/5	0.83	6702	0.5
15	PSA B/AC 210/MPEG	80/10/10	0.17	4330	1.1
16	PSA B/AC 210/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	0.67	4330	3.8
17	PSA B/AC 210/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	0.83	3820	2.8
18	PSA B/AC 315	90/10	0.67	3308	3.9
19	PSA B/AC 315/ECR 180	70/15/15	3.33	1787	7.1
20	PSA B/AC 315/ECR 180	70/15/15	2.20	3986	4.5
21	PSA B/AC 315/FORAL 85	70/15/15	3.80	5072	1.9
22	PSA B/AC 315/MPEG	60/20/20		2161	7.9
23	PSA B/AC 315/MPEG	90/5/5	0.83	4275	2.4
24	PSA B/AC 315/MPEG	70/10/20	0.80	3119	6.8
25	PSA B/AC 315/MPEG	80/10/10	2.00	2811	3.7
26	PSA B/AC 315/MPEG	60/20/20	0.80	2155	7.3
27	PSA B/AC 315/MPEG/ECR 180	70/8/8/14	3.40	5120	1.2
28	PSA B/AC 315/MPEG/FORAL 85	70/8/8/14	2.60	5914	0.9
29	PSA B/AC 315/TETRONIC 904	80/10/10	1.00	5801	1.6
C3	MICROPORE サージカルテープ		0.00	3915	2.9

【0080】

実施例30～46および比較例4および5

PSA混合物および対応する接着テープの作製

不織ポリエステル／レーヨン支持体の代わりに、酢酸セルロースタフタ織（DURAPOREサージカルテープ、3M Company, St. Paul, MNに使用される支持体）を使用したことおよび塗布量が約 58.6 g/m^2 であったこと以外は、実施例12～29に記載の通りに、一連のホットメルトポリアクリレートPSAポリマー混合物および対応する接着テープを作製した。UV硬化条件は最適化しなかった。

【0081】

続いて、このようにして得られた接着テープ（実施例30～46）を、本明細書に記載の試験プロトコールに従って、皮膚接着力およびMVTRについて評価した。PSAポリマー混合物の組成ならびに皮膚接着力およびMVTRの評価結果を、表3に示す。表3に、DURAPOREサージカルテープ（比較例4）および3M Cloth接着テープ、製品番号2950（比較例5）（両者とも3M Company, St. Paul, MN. から市販）の試験結果も示す。

【0082】

観察結果

初期接着力は、これらの全実施例の濡れも乾燥も、全て $>1\text{ N/dm}$ であり、比較例より高い。

【0083】

【表6】

表3

表3 PSAポリマー混合物および対応する接着テープ(織布酢酸セルロース支持体)									
例	PSA ポリマー混合物		組成	テープ		テープ:皮膚接着力(N/dm)			
	成分			MVTR (g/m ² /24 時間)		T ₀ (乾)	T ₀ (濡)	T ₀ (濡)/T ₀ (乾)	T ₄₈ (乾)
30	PSA B/AC 210		80/20	752		3.86	2.35	0.61	16.37
31	PSA B/AC 210/MPEG		90/5/5	1121		5.75	2.35	0.41	15.02
32	PSA B/AC 210/MPEG		75/20/5	970		8.45	4.67	0.55	17.29
33	PSA B/AC 210/MPEG		80/10/10	1369		8.41	3.20	0.38	14.86
34	PSA B/AC 210/MPEG/ECR 180		70/8/8/14	1030		10.81	5.13	0.47	10.62
35	PSA B/AC 210/MPEG/FORAL 85		70/8/8/14	1279		11.97	7.91	0.66	9.03
36	PSA B/AC 315		90/10	571		2.62	1.43	0.55	11.73
37	PSA B/AC 315/ECR 180		70/15/15	406		1.89	1.43	0.76	8.45
38	PSA B/AC 315/ECR 180		70/15/15			2.01	1.24	0.62	7.03
39	PSA B/AC 315/MPEG		60/20/20	1271		7.84	2.66	0.34	9.84
40	PSA B/AC 315/MPEG		90/5/5	692		5.75	2.97	0.52	17.06
41	PSA B/AC 315/MPEG		70/10/20			10.23	6.91	0.68	11.00
42	PSA B/AC 315/MPEG		80/10/10			9.11	3.51	0.39	15.13
43	PSA B/AC 315/MPEG		60/20/20			7.37	3.44	0.47	9.73
44	PSA B/AC 315/MPEG/ECR 180		70/8/8/14			8.18	1.62	0.20	8.41
45	PSA B/AC 315/MPEG/FORAL 85		70/8/8/14			12.08	6.29	0.52	11.50
46	PSA B/AC 315/FORAL 85		70/15/15			4.32	1.54	0.36	8.92
C4	DURAPORE サージカルテープ			541		3.47	1.62	0.47	10.23
C5	3M Cloth 接着テープ			63		1.51			2.74

【0084】

実施例47～64および比較例6および7

PSA混合物および対応する接着テープの作製

不織ポリエステル／レーヨン支持体の代わりに、DURAPOREサージカルテープ（3M Company, St. Paul, MN）に使用される酢酸セルロースタフタ織支持体を使用したこと、および塗布量が約 58.6 g/m^2 であったこと以外は、実施例1～11に記載の通りに、一連のホットメルトポリアクリレートPSAポリマー混合物および対応する接着テープを作製した。

【0085】

続いて、このようにして得られた接着テープ（実施例47～64）を、本明細書に記載の試験プロトコールに従って、皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度について評価した。PSAポリマー混合物の組成および評価結果を、表4に示す。表4に、PSAA塗布のみの酢酸セルロースタフタ織支持体（比較例6）の試験結果ならびにDURAPOREサージカルテープ（比較例7）、MICROPOREサージカルテープ（比較例8）、BLENDERMサージカルテープ（比較例9）、および3M Cloth接着テープ（比較例10）（全て、3M Companyから市販）の試験結果も示す。同じPSAポリマー混合物組成物が同一の実施例（たとえば、実施例47と57）は、別々に作製して評価した接着剤および対応する接着テープを表すことに留意されたい。

【0086】

観察結果

初期接着力は、濡れも乾燥も、全て $>0.8 \text{ N/dm}$ であり、且つ濡／乾初期接着力比は、ほぼ全てが >0.80 である。全てのテープが中程度に優しいから非常に優しく、且つ比較例9および10より優しい。

【0087】

【表7】

表 4

表 4 PSA ポリマー混合物および対応する接着テープ(織布酢酸セルロース支持体) テープ優しさ、皮膚外傷、MVTR、および透気度結果									
例	PSA ポリマー混合物		テープ			テープ: 皮膚接着力 (N/dm)			
	組成	PSA A/AC 315/MPEG	MVTR (g/m ² /24 時間)	透気度 (秒)	テープ優しさ	T ₀ (乾)	T ₀ (濡)	T ₀ (濡)/T ₀ (乾)	T ₄₈ (乾)
47	65/5/30		1169	55		1.20			7.64
48	90/5/5		592	235	2.33	1.97	1.16	0.59	9.50
49	60/20/20		948	76	1.50	1.58	1.20	0.76	6.18
50	77.5/17.5/5		608	122	2.33	1.47	1.39	0.95	8.18
51	68/16/16		663	203	2.00	1.81	1.43	0.79	8.11
52	77.5/17.5/5		829	91	2.00	1.66	1.35	0.81	8.76
53	77.5/17.5/5		632	142		1.85			9.03
54	60/10/30		1556	38		1.43			7.06
55	60/30/10		940	164		1.35	1.20	0.89	5.75
56	90/5/5		908	76		1.74			9.80
57	65/5/30		1019	68		1.54			8.38
58	79/10.5/10.5		647	251	2.00	1.43	1.24	0.87	9.26
59	65/30/5		663	6		1.24	1.16	0.94	6.64
60	65/30/5		639	197		1.00			6.83
61	60/20/20				1.50				
62	70/15/15				2.00				
63	80/10/10				2.00				
64	90/5/5				2.33				
66	100/0/0		549	72	0.83	1.47	1.11	0.76	6.45
67	DURAPORE テープ(実験 1)		545	230	0.67	2.24	1.27	0.57	9.65
67	DURAPORE テープ(実験 2)		465	>350	0.83	2.32			9.92
68	MICROPORE テープ		2981	6	0.00	0.73	1.24	1.70	5.13
69	BLENDERM テープ		16	>350	2.50	1.58	0.54	0.34	1.12
610	3M Cloth 接着テープ		63	>350	4.33	1.51			2.74

【0088】

実施例 65 ~ 79 および比較例 11 および 12

PSA 混合物および対応する接着テープの調製

成分混合物デザイン実験の一部として、実施例1～11に記載の通りに、一連のホットメルトポリアクリレートPSAポリマー混合物および対応する接着テープを調製した。「PSA A」とAVALUREAC210とのポリマー混合物に、親水性可塑剤MP EG 550および／または炭化水素粘着付与剤ECR180を任意に加えた。

【0089】

続いて、このようにして得られた接着テープ（実施例65～78）を、本明細書に記載の試験プロトコールに従って、皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度について評価した。PSAポリマー混合物の組成および評価結果を、表5に示す。表5に、PSA A塗布のみの不織ポリエステル／レーヨン支持体（比較例11）および市販のMICROPOREサージカルテープ（比較例12）の試験結果も示す。

【0090】

【表8】

表 5

PSA ポリマー混合物および対応する接着テープ(ポリエステル/レーヨン支持体) 皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度結果									
例	PSA ポリマー 混合物	テープ			テープ:皮膚接着力 (N/dm)				
		MVTR (g/m ² /24 時間)	透気度 (秒)	テープ優しさ	T ₀ (乾)	T ₀ (濡)	T ₀ (濡)/T ₀ (乾)	T ₂₄ (乾)	
65	75/11/8/6	1716	21	0.34	1.73	1.93	1.16	7.19	
66	90/5/5/0	1872	109	1.00	1.31	1.57	1.20	6.41	
67	80.6/10.6/3.2/5.6	1084	122	1.34	1.86	1.71	0.92	6.68	
68	75/10/0/15	1303	112	3.00	1.98	1.96	0.99	7.17	
69	87/5/8/0	1685	78	2.34	1.90	1.54	0.81	6.11	
70	85/15/0/0	2418	43	1.50	1.73	2.15	1.24	6.26	
71	75/5/8/12	1365	47	0.17	1.57	1.96	1.25	6.74	
72	75/20/0/5	3105	24	1.34	2.04	2.54	1.25	8.49	
73	75/18/8/0	8416	3.7	0.34	2.17	2.80	1.29	8.57	
74	85/5/0/10	2697	>500	1.17	1.48	1.77	1.20	6.68	
75	81/5/8/6	2558	65	1.67	2.03	1.57	0.77	6.78	
76	81/11/8/0	3514	181	0.67	1.86	1.77	0.95	7.35	
77	80/5/0/15	1818	69	1.17	1.56	1.42	0.91	6.31	
78	90/10/0/0	3344	7.3	1.67	1.37	1.74	1.27	6.37	
79	80/20/0/0	9603	2.9	0.00	1.57	2.80	1.78	6.56	
C11	100/0/0/0	1191	>500	0.75	1.92	1.67	0.87	8.62	
C12	MICROPORE テープ	4167	2.8	0.00	0.75	2.12	2.83	4.27	

【0091】

実施例 80～85 および比較例 13 および 14

P S A 混合物および対応する接着テープの作製

混合物組成物変形実験の一部として、実施例1～11に記載の通りに、一連のホットメルトポリアクリレートPSAポリマー混合物および対応する接着テープを作製した。「PSA A」とAVALUREAC210またはAC315とのポリマー混合物に、親水性可塑剤MP EG 550を場合により加えた。

【0092】

続いて、このようにして得られた接着テープ（実施例79～84）を、本明細書に記載の試験プロトコールに従って、皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度について評価した。PSAポリマー混合物の組成および評価結果を、表6に示す。表6に、PSA A塗布のみの不織ポリエステル／レーヨン支持体（比較例13）および市販のMICROPOREサージカルテープ（比較例14）の試験結果も示す。

【0093】

【表9】

表6

表6 PSA ポリマー混合物および対応する接着テープ(ポリエステル/レーヨン支持体) 皮膚接着力、テープ優しさ、MVTR、および透気度結果										
例	PSA ポリマー混合物			テープ			テープ:皮膚接着力 (N/dm)			
	組成	PSA A/AC Cpd/MPEG	MVTR (g/m ² /24 時間)	透気度 (秒)	テープ優しさ	T ₀ (乾)	T ₀ (濡)	T ₀ (濡)/T ₀ (乾)	T ₂₄ (乾)	
80	80/20 (AC 210) /0		9603	2.9	1.50	2.50	3.01	1.20	8.46	
81	90/10 (AC 210) /0		3344	7.3	1.84	2.04	2.39	1.17	7.91	
82	90/5 (AC 210) /5		1872	258	2.34	2.02	2.23	1.10	7.46	
83	80/20 (AC 315) /0		2410	5.7	1.17	1.51	1.98	1.31	7.71	
84	90/10 (AC 315) /0		811	47.3	1.17	1.85	1.88	1.02	7.44	
85	90/5 (AC 315) /5		1248	34.3	2.00	1.74	1.95	1.12	6.91	
C13	100/0/0		1191	>500	1.75	1.92	1.67	0.87	8.62	
C14	MICROPORE テープ		4167	2.8	0.00	1.14	2.74	2.40	5.35	

【0094】

本発明の様々な修飾および変更は、本発明の範囲および原則から逸脱することなく、当業者に明白になるであろう。また、本発明は、上述の説明に役立つ実施

形態に不当に限定されないことを理解すべきである。個々の出版物または特許を、参照により援用すると具体的且つ個別に指示したのと同程度に全ての出版物および特許を、参照により本明細書に援用する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/13865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J151/00 A61L15/58 C09J133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J A61L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 099 087 A (AVERY INTERNATIONAL CORP) 25 January 1984 (1984-01-25) tables 1,2 page 13 claims ---	1-16,19
X	US 5 180 756 A (REHMER GERD ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) example 5 ---	1-16,19
X	US 5 461 103 A (BAFFORD RICHARD A ET AL) 24 October 1995 (1995-10-24) example 27 ---	1-10,17, 18
X	DE 196 28 999 C (LOHMANN GMBH & CO KG) 12 March 1998 (1998-03-12) claims --- -/--	1-16,19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2000

Date of making of the international search report

01/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Pijnacker
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/13865

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 750 134 A (SCHERRER ROBERT A ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) column 4, line 66 -column 5, line 30 claim 1 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No.

PCT/US 99/13865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0099087 A	25-01-1984	US 4492724 A	08-01-1985
		CA 1202446 A	25-03-1986
		DK 320783 A	14-01-1984
		JP 59078280 A	07-05-1984
US 5180756 A	19-01-1993	DE 3914375 A	15-11-1990
		CA 2013953 A	29-10-1990
		DE 59005153 D	05-05-1994
		EP 0395987 A	07-11-1990
		JP 3205415 A	06-09-1991
US 5461103 A	24-10-1995	NONE	
DE 19628999 C	12-03-1998	CA 2260844 A	29-01-1998
		WO 9803208 A	29-01-1998
		EP 0912203 A	06-05-1999
US 5750134 A	12-05-1998	US 5750136 A	12-05-1998
		AT 135905 T	15-04-1996
		AU 634598 B	25-02-1993
		AU 6643090 A	31-05-1991
		CA 2072623 A	04-05-1991
		DE 69026269 D	02-05-1996
		DE 69026269 T	19-12-1996
		DK 498841 T	29-07-1996
		EP 0498841 A	19-08-1992
		ES 2084709 T	16-05-1996
		HK 1006276 A	19-02-1999
		JP 2950613 B	20-09-1999
		JP 5501261 T	11-03-1993
		SG 59962 A	22-02-1999
		WO 9106290 A	16-05-1991

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 228/02	
220/18		230/02	
228/02		C 0 9 J 157/06	
230/02		A 6 1 L 25/00	A
C 0 9 J 157/06		15/06	
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), E A(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, G E, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, M N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, Z A, ZW		
Fターム(参考)	4C081 AA03 AA12 BB04 CA081 CB031 CC01 DA02 DA05 EA11 EA13 4J040 DB031 DF011 DF041 DF051 DF091 DG001 DN071 GA07 GA25 GA27 HA306 HA346 HA366 HB18 KA16 KA26 KA29 KA31 KA36 NA02 4J100 AB07P AJ01P AJ02P AJ03P AJ08P AJ09P AL02P AL03P AL08P AP07P BA03P BA16P BA56P BA67P CA01 CA03 DA44 JA03 JA05 JA50 JA51		

Machine translation JP2003503540

- (19) **Publication country** Japan Patent Office (JP)
 (12) **Kind of official gazette** Official announcement patent official report (A)
 (11) **Official announcement number** ** table 2003-503540 (P2003-503540A)
 (43) **Official announcement day** January 28, Heisei 15 (2003. 1.28)
 (54) **Title of the Invention** Humid adhesiveness adhesives
 (51) **The 7th edition of International Patent Classification**

C09J133/06
 A61F 13/02 310
 390
 A61L 15/58
 24/00
 C08F220/06
 220/18
 228/02
 230/02
 C09J157/06

FI

C09J133/06
 A61F 13/02 310
 390
 C08F220/06
 220/18
 228/02
 230/02
 C09J157/06
 A61L 25/00 A
 15/06

Request for Examination Un-asking.

Preliminary request for examination Tamotsu

Number of Pages 49

- (21) **Application number** Application for patent 2001-505635 (P2001-505635)
 (86) and (22) -- **Filing date** June 18, Heisei 11 (1999. 6.18)
 (85) **Decodement presentation day** December 17, Heisei 13 (2001. 12.17)
 (86) **International application number** PCT/US99/13865
 (87) **International public presentation number** WO00/078885
 (87) **International public presentation day** December 28, Heisei 12 (2000. 12.28)
 (81) **The appointed country** EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE), OA
 (BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG), AP(GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,UG,ZW), EA
 (AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),
 AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CU,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
 NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW
 (71) **Applicant**

Name Three em Innovative Pro PATIZU Company

Address The United States of America, Minnesota 55133 to 3427 cent The pole, Py . Ore . box
 33427, three em Pin center,large

(72) **Inventor(s)**

Name A diesel engine man, Melinda BI

Address The United States of America, Minnesota 55122, Eagan, GYABURO Trail 1767

(74) **Attorney**
Patent Attorney**Name** Ishida ** (besides four persons)**Theme code (reference)**

4C081

4J040

4J100

F term (reference)

4C081 AA03 AA12 BB04 CA081 CB031 CC01 DA02 DA05 EA11 EA13

4J040 DB031 DF011 DF041 DF051 DF091 DG001 DN071 GA07 GA25 GA27 HA306 HA346 HA366 HB1

4J100 AB07P AJ01P AJ02P AJ03P AJ08P AJ09P AL02P AL03P AL08P AP07P BA03P BA16P BA56P

(57) **Abstract**

The pressure sensitive adhesive component containing at least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester and at least one monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening containing the alkyl group which averages the wet adhesives for the skins and has at least four carbon, The film formation component containing at least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester and at least one hydrophilic acidity monomer containing the alkyl group which averages and has less than four carbon is included. The above-mentioned humid adhesiveness pressure sensitive adhesive has the initial adhesive strength to the skin on which about 0.8 N/dm got wet at least. As for humid adhesiveness adhesives, it is useful to have the initial adhesive strength **as opposed to about 65% of wet skin at least** of the initial adhesive strength to the dry skin.

Claim(s)

Claim 1 (a) At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (i) average and has at least four carbon, The alkyl group which carries out (ii) pressure sensitive adhesive **containing at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening** , (b), and (i) average, and has less than four carbon is included. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (ii) Humid adhesiveness pressure sensitive adhesive containing the film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer.

Claim 2 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 pasted up on the wet skin.

Claim 3 The aforementioned (meta) acrylic ester monomer of said pressure sensitive adhesive component is the following general formula. : **Formula 1**

<input checked="" type="checkbox"/> ID=000003

It is the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 which has (R1 is H or CH3 among a formula, and R2 is the hydrocarbon group of the straight chain or branched chain which has an abbreviation **which contain one or more hetero atoms by the case / about 4 - 14 abbreviation** carbon atom).

Claim 4 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 3 chosen from the group which the aforementioned (meta) acrylic ester monomer becomes from n-butyl acrylate, 2-

ethylhexyl acrylate, iso octyl acrylate, laurylacrylate, and those mixture.

Claim 5 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 with which the aforementioned (meta) acrylic ester monomer exists in a pressure sensitive adhesive component based on the AUW of a copolymerizable monomer in about 85 % of the weight - about 99% of the weight of an amount.

Claim 6 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 said whose hydrophilic acidity monomers are ethylene nature unsaturated carboxylic acid, an ethylene nature partial saturation sulfonic acid, ethylene nature partial saturation phosphonic acid, or those mixture.

Claim 7 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 6 said whose hydrophilic acidity monomer is ethylene nature unsaturated carboxylic acid.

Claim 8 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 with which said hydrophilic acidity monomer exists in said film formation component based on the AUW of a copolymerizable monomer in about 50 % of the weight - about 99% of the weight of an amount.

Claim 9 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 which contains further a plasticizer, a tackifier, a pigment, a glass bead, the bead of a polymer, fiber, a reinforcing agent, a silica, a reinforcement, a flame retarder, an antioxidant, a stabilizer, or the additive chosen from the group which consists of those mixture.

Claim 10 The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive according to claim 1 over which the bridge is constructed.

Claim 11 At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing a base material and the alkyl group which carries out (a) and (i) average and has at least four carbon, The alkyl group which carries out (ii) pressure sensitive adhesive component **containing at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening** , (b), and (i) average, and has less than four carbon is included. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (ii) Goods containing the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive containing the film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer.

Claim 12 Goods according to claim 11 pasted up on the wet skin.

Claim 13 Goods according to claim 11 which have the initial adhesive strength to the skin on which about 0.8 N/dm got wet at least.

Claim 14 Goods according to claim 11 which have the initial adhesive strength **as opposed to about 65% of wet skin at least** of the initial adhesive strength to the dry skin.

Claim 15 Goods according to claim 11 with which the aforementioned (meta) acrylic ester monomer exists in a pressure sensitive adhesive component based on the AUW of a copolymerizable monomer in about 85 % of the weight - about 99% of the weight of an amount.

Claim 16 Goods according to claim 11 with which said hydrophilic acidity monomer exists in said film formation component based on the AUW of a copolymerizable monomer in about 50 % of the weight - about 99% of the weight of an amount.

Claim 17 Under polymerization conditions At least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (i) average and has at least four carbon, (ii) At least one monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening, (iii) At least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which averages and has less than four carbon, (iv) It includes blending at least one hydrophilic acidity monomer. before blending (iii), (iv) or (i), and (ii), respectively -- at least -- (i) and (ii) -- or (iii) and the manufacture approach of a humid adhesiveness pressure sensitive adhesive that the polymerization of the (iv) is carried out.

Claim 18 Before adding at least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which averages and has at least four carbon, and at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening The approach according to claim 17 by which copolymerization of at least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing said alkyl group which averages and has less than four carbon, and said at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer is carried out.

Claim 19 It is the approach of using adhesives goods. A base material and the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive layer arranged on at least one front face of a base

material are included. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester in which said humid adhesiveness pressure sensitive adhesive contains the alkyl group which carries out (a) and (i) average and has at least four carbon, The alkyl group which carries out (ii) pressure sensitive adhesive component **containing at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening**, (b), and (i) average, and has less than four carbon is included. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester, (ii) Step which offers the adhesives goods containing the film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer Approach containing the step which pastes up said adhesives goods on the skin.

Detailed Description of the Invention

0001

Field of invention This invention relates to the pressure sensitive adhesive which contains the mixture of a pressure sensitive adhesive component and a film formation component in a detail further about a pressure sensitive adhesive. To a meaningful thing, such a pressure sensitive adhesive realizes bonding useful to adhesion on the front face where the skin etc. is delicate, even when the front face has got wet.

0002

Background of invention Pressure sensitive adhesive goods etc. are used for various applications (for example, a medical-application tape, the dressings for wounds and a surgical bandage, an athletics tape, a surgical drape, the tape used for adhesion of medical equipment (for example, a sensor, an electrode, an ostomy instrument, etc.), or a tab) with the need of pasting the skin. The problem relevant to much of such adhesive coating articles is balancing the target producing an adhesive property high enough to the wet skin and the dry skin. Therefore, the pressure sensitive adhesive adhered to the damp front face or the wet front face is called "humid adhesiveness" adhesives.

0003

One approach in the field concerned which offers the pressure-sensitive adhesive property goods for sticking on the wet skin was using the adhesives by which pattern coating's was carried out. If nonsequential adhesives covering is used for a base material, the skin can be breathed in the part of the base material which is not covered with adhesives at least. This approach is indicated by U.S. Pat. No. 4,595,001 (Potter et al.), 5,613,942 (Lucast et al.), and EP353972 (Takemoto et al.) and EP91800 (Potter et al.). Generally these documents are teaching nonsequential adhesives covering to various base materials.

0004

(Meta) An acrylate pressure sensitive adhesive is an ingredient attractive for many applications. (Meta) It is known that acrylate is optically transparent, that there is oxidation resistance, and that it is adhesive from the first. Generally the acrylate pressure sensitive adhesive (namely, ingredient which does not need additives, such as a tackifier) which is adhesive from the first (meta) is blended from the acrylic ester monomer of non-tertiary alcohol in many cases. As an example of such a monomer, n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, iso octyl acrylate, iso nonyl acrylate, isodecyl acrylate, and dodecylacrylate are mentioned. When the polymerization of these (meta) acrylate monomers is carried out, these homopolymers have the glass transition temperature (Tg) of less than 10 degrees C. This low Tg is a property required for the acrylate ingredient in which adhesiveness is shown (meta) at a room temperature. Such (meta) an acrylate polymer is essentially hydrophobicity, and if it is not improved, generally it is unsuitable as humid adhesiveness adhesives.

0005

(Meta) A means to increase the hydrophilic property of an acrylate polymer is copolymerizing an acrylate (meta) monomer with hydrophilic acidity comonomers (for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, beta-carboxy ethyl acrylate, an itaconic acid, sulfoethyl acrylate, etc.). If these hydrophilic acidity comonomers are added in small quantity (about 1 % of the weight - about 15 % of the weight), the internal reinforcement (internal strength) and cohesive force of PSA can also be heightened. However, the adhesiveness of a hydrophilic acidity comonomer content (meta)

acrylate copolymer may become weaker by this polymer reinforcement that increased.

0006

By acid higher comonomer concentration, an acrylate (meta) copolymer may lose adhesiveness dramatically and may become a hydrophilic property extremely. If it soaks in water, these very acid low adhesiveness constituents will change to the adhesive ingredient which was suitable as humid adhesiveness adhesives used on many medical-application ways with the moisture. However, if water evaporates, these adhesives will lose pressure-sensitive adhesiveness. Therefore, although this brings about suitable humid adhesiveness adhesion for a certain application, in other applications, the goods which have the initial adhesion of the ***** of the same desirable goods and the same good humid adhesive initial adhesion are still needed.

0007

Outline of invention When are explained briefly, and this invention sets like 1 voice and a pressure sensitive adhesive carries out (a) and (i) gay polymerization, Having the glass transition temperature of less than about 10 degrees C contains the desirable alkyl group which has at least four carbon on the average. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (on these specifications, it is called Monomer A) When (ii) gay polymerization is carried out, The pressure-sensitive acrylate adhesives with which having the glass transition temperature of about 10 degrees C at least contains at least one copolymerized desirable monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening (it is called Monomer B on these specifications), (b) At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (i) average and has less than four carbon, (ii) The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive containing the film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer is offered. As for the pressure sensitive adhesive by this invention, it is useful to paste the wet skin.

0008

As for the acrylate copolymer for pressure sensitive adhesive components, it is desirable that less than about 25 degrees C is blended still more preferably so that it may have the composition Tg of less than about 10 degrees C. As for a film formation polymer component, it is desirable to be blended so that it may have the composition Tg of less than about 70 degrees C. Generally, the homopolymer of a monomer and the glass transition temperature of a pressure sensitive adhesive are exact to less than **5 degrees C, and are measured by the differential scan calorimetric analysis method.

0009

The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive of this invention is the following general formula. : **Formula 2**

<input type="checkbox"/> ID=000004

It is desirable that the acrylic ester (meta) monomer of a pressure sensitive adhesive component which has (R1 is H or CH3 among a formula, and R2 is the hydrocarbon group of the straight chain or branched chain which has the carbon atom of about 4 - 14 abbreviation, and contains one or more hetero atoms by the case) is included. (Meta) As for an acrylic ester monomer, it is still more desirable to be chosen from n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, iso octyl acrylate, laurylacrylate, and the group that consists of those mixture. (Meta) As for an acrylic ester monomer, it is desirable to be about 85 % of the weight - about 99% of the weight of an amount, and to exist in a pressure sensitive adhesive component based on the AUW of a copolymerizable monomer.

0010

As for the humid adhesiveness adhesives of this invention, it is desirable that the hydrophilic acidity monomer which are ethylene nature unsaturated carboxylic acid, an ethylene nature partial saturation sulfonic acid, ethylene nature partial saturation phosphonic acid, or those mixture is included. This hydrophilic acidity monomer is ethylene nature unsaturated carboxylic acid still more

preferably. As for a hydrophilic acidity monomer, it is desirable to exist in a film formation component based on the AWW of a copolymerizable monomer in about 50 % of the weight - about 99% of the weight of an amount.

0011

The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive of this invention may also contain further a plasticizer, a tackifier, a pigment, a glass bead, the bead of a polymer, fiber, a reinforcing agent, a silica, a reinforcement, a flame retarder, an antioxidant, a stabilizer, or the additive chosen from the group which consists of those mixture. Furthermore, the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive of this invention can construct a bridge.

0012

At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out base material and (a), and (i) average of another mode of this invention, and has at least four carbon, The alkyl group which carries out (ii) pressure sensitive adhesive component **containing at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening**, (b), and (i) average, and has less than four carbon is included. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (ii) The goods containing the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive containing a film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer are offered.

0013

As for these goods, it is desirable to paste the wet skin. These goods have still more preferably the initial adhesive strength to the skin on which about 0.8 N/dm got wet at least. Furthermore, as for goods, it is desirable to have the initial adhesive strength **as opposed to about 65% of wet skin at least** of the initial adhesive strength to the dry skin.

0014

Under the conditions which the further mode of this invention is the approach of producing a humid adhesiveness pressure sensitive adhesive, and were suitable for the polymerization At least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (i) average, and has at least four carbon, (ii) At least one monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening, (iii) At least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which averages and has less than four carbon, (iv) - before blending (iii), (iv) or (i), and (ii) including the step which blends at least one hydrophilic acidity monomer, respectively -- at least -- (i) and (ii) -- (iv) offers the approach by which a polymerization is carried out with or (iii).

0015

Before adding at least one mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which averages and has at least four carbon, and at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening It is desirable to carry out copolymerization of at least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which averages and has less than four carbon, and at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer.

0016

Another mode of this invention is the approach of using adhesives goods, and offers the approach containing the step which offers the adhesives goods containing the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive layer arranged on at least one front face of a base material and a base material, and the step which pastes up adhesives goods on the skin again. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (a) and (i) average of the humid adhesiveness pressure sensitive adhesive, and has at least four carbon, (ii) The pressure sensitive adhesive component containing at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening, (b) At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (i) average and has less than four carbon (ii) It is desirable that the film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer is included.

0017

After the "pressure sensitive adhesive" used with this application or "PSA" applies only a light

pressure (for example, acupressure), it shows a dry tack to a variety of base materials, and points out the viscoelasticity ingredient pasted up well. The quantitative description which can permit a pressure sensitive adhesive is shown in Dahlquist criteria, and it is shown that the ingredient which has the storage modulus (G') of less than (it measures at a room temperature) about 4.0×10^5 pascals has a pressure sensitive adhesive property.

0018

The "humid adhesiveness adhesives" used with this application points out the ingredient in which a pressure sensitive adhesive property is shown, when pasting both front face which became wet at least, the front face which became wet preferably and the dry front face, especially the skin.

0019

The "acrylate (meta) monomer" used with this application is the acrylic ester or methacrylic ester of non-tertiary alcohol.

0020

Even if "the hydrophilic acidity monomer" used with this application is the water-soluble ethylene nature partial saturation and the radical reaction nature monomer which have a carboxylic acid, a sulfonic acid, or a phosphonic acid functional group and is a free acid, it may be in the condition neutralized partially or completely, and (meta) it is as copolymerizable as an acrylate monomer.

0021

The "copolymer" used with this application may also contain a random copolymer, a block copolymer, or a rank copolymer including a terpolymer, a tetra-polymer, etc., including **therefore** the polymer of the monomer in which the polymerization of two or more types is possible.

0022

Explanation of a desirable operation gestalt When a pressure sensitive adhesive generally carries out (a) and (i) gay polymerization, The alkyl group which has the glass transition temperature of less than about 10 degrees C preferably and which has at least four carbon on the average is included. At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (on these specifications, it is called Monomer A) When (ii) gay polymerization is carried out, The pressure-sensitive acrylate adhesives containing at least one copolymerized monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening (on these specifications, it is called Monomer B) which has the glass transition temperature of about 10 degrees C at least preferably, (b) At least one copolymerized mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester containing the alkyl group which carries out (i) average and has less than four carbon (on these specifications, it is called Monomer C), The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive containing the film formation component containing at least one copolymerized hydrophilic acidity monomer (on these specifications, it is called Monomer D) which is either (ii) free acid or the condition of having been neutralized partially or completely is offered. As for the pressure sensitive adhesive by this invention, it is desirable to paste the wet skin.

0023

This invention offers the goods equipped with the base material base material with which the continuation layer or discontinuity layer of adhesives has been arranged again. Such goods have about 20g / initial adhesion **more preferably as opposed to / at least / the wet skin (about 40g / 2.5cm (1.6 N/dm)) 2.5cm (0.8 Ns (Newton/decimeter)/(decimeter))** at least preferably. these goods that have the initial adhesion over the dry skin -- desirable -- at least -- about 20 -- they are about 40g / 2.5cm (1.6 N/dm) at least more preferably g/2.5cm (0.8 N/dm). The initial adhesion over the dry skin is more desirable about 65% at least preferably, and these adhesive goods (namely, base material with which the continuation layer or discontinuity layer of adhesives has been arranged) have the initial adhesion over about 100% of wet skin most preferably about 75% at least. The adhesion over the wet skin and the adhesion over the dry skin can be measured using the trial protocol indicated in the term of an example. On these specifications, the wet skin has water observable by the eye on it.

0024

Acrylate (meta) monomer A for pressure sensitive adhesive components Monomer A is mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (namely, alkyl acrylate or methacrylate) in which an alkyl group has at least four carbon atoms (averaging). (Meta) As for the alkyl group of acrylate, it is desirable to have the carbon atom (averaging) of about 4 - 14 abbreviation. An alkyl group may also contain a hetero atom by the case, and may be a line, or may be branching-like.

When a gay polymerization is carried out, these monomers produce an adhesive polymer on the essential target which has the glass transition temperature which is generally less than about 10 degrees C. Such (meta) a desirable acrylate monomer is the following general formula. : **Formula**

3

☐ ID=000005

(R1 is H or CH₃ among a formula, the latter corresponds, when an acrylate (meta) monomer is a methacrylate monomer, and R2 is widely chosen from the hydrocarbon group of a straight chain or a branched chain, and it contains one or more hetero atoms by the case.) the carbon atomic number in R two sets -- about 4- they are about 14 pieces -- desirable -- further -- desirable -- about 4- about eight pieces -- it is -- it has.

0025

As an example of Monomer A, 2-methylbutyl acrylate, iso octyl acrylate, Iso octyl methacrylate, laurylacrylate, 4-methyl-2-pentyl acrylate, Isoamyl acrylate, sec-butyl acrylate, n-butyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, 2-methoxy-ethyl acrylate, It is not the limitation although 2-ethoxyethyl acrylate, n-decyl acrylate, isodecyl acrylate, isodecyl methacrylate, iso nonyl acrylate, etc. are mentioned. As desirable (meta) acrylate which can be used as a monomer A, there are iso octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-methylbutyl acrylate, n-butyl acrylate, etc. The combination of various monomers according to which it is classified as an A monomer can be used, and the pressure sensitive adhesive component of the mixture of this invention can be made.

0026

Based on the AUW of the copolymerizable monomer in a pressure sensitive adhesive component, it is desirable that the monomer A of about 85 percentage by weight (% of the weight) is included at least, and the mixture with the copolymerizable pressure sensitive adhesive component of the humid adhesiveness adhesives of this invention contains about 95% of the weight of the monomer A at least most preferably about 90% of the weight still more preferably. The copolymerizable mixture of this invention contains about 96 or less % of the weight of the monomer A most preferably about 98 or less % of the weight still more preferably including about 99 or less % of the weight of the monomer A based on the AUW of a monomer with a copolymerizable pressure sensitive adhesive component.

0027

Monomer B for strengthening for pressure-sensitive adhesion components The monomer B which is a monomer for mono-ethylene nature partial saturation strengthening raises the glass transition temperature of a copolymer. The monomer "for strengthening" used on these specifications raises the modulus of adhesives, and raises reinforcement by it. Preferably, Monomer B has about 10-degree C homopolymer Tg at least. the mono-ethylene nature partial saturation free radical for strengthening with which Monomer B contains an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylamide, and acrylate still more preferably -- it is a copolymerizable (meta) acrylic monomer. As an example of Monomer B, acrylamide, methacrylamide, N-methylacrylamide, N-ethyl acrylamide, N-methylol acrylamide, N-hydroxyethyl acrylamide, Acetone acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N, and N-diethyl acrylamide, N-ethyl-N-aminoethyl acrylamide, N-ethyl-N-hydroxyethyl acrylamide, N and N-dimethylol acrylamide, N, and N-dihydroxyethyl acrylamide, Although acrylamides, such as a t-butyl acrylamide, dimethylaminoethyl acrylamide, N-octyl acrylamide and 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl BUCHIRUA krill amide, are mentioned, it is not limited to them. As an example of others of Monomer B, an acrylic acid and a methacrylic acid, Itaconic-acid, crotonic-acid, maleic-acid, fumaric-acid, 2, and 2-(diethoxy) ethyl acrylate, Hydroxyethyl acrylate or methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, or methacrylate, Methyl methacrylate, isobutyl acrylate, n-butyl methacrylate, Isobornyl acrylate, 2-(phenoxy) ethyl acrylate, or methacrylate, Biphenyl acrylate, t-butylphenyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dimethyl adamantyl acrylate, 2-naphthyl acrylate, phenyl acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, etc. are mentioned. There are an acrylic

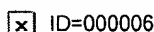
acid, a methacrylic acid, etc. as a desirable 1 functional-value acrylic monomer for strengthening which can be used as a monomer B. The copolymer for pressure sensitive adhesive components which uses the combination of various 1 functional-value monomers for strengthening according to which it is classified as a B monomer, and is used for production of the mixture of this invention can be made.

0028

The mixture with the copolymerizable pressure sensitive adhesive component of the humid adhesiveness adhesives of this invention contains about 6% of the weight of the monomer B most preferably about 2% of the weight still more preferably including about 1% of the weight of the monomer B based on the AUW of a monomer with a copolymerizable pressure sensitive adhesive component at least. The copolymerizable mixture of this invention contains about 5 or less % of the weight of the monomer B most preferably about 10 or less % of the weight still more preferably including about 15 or less % of the weight of the monomer B based on the AUW of a copolymerizable monomer.

0029

Acrylate (meta) monomer C for film formation components Monomer C is mono-ethylene nature partial saturation (meta) acrylic ester (namely, alkyl acrylate or methacrylate) in which an alkyl group has less than four carbon atoms (averaging). (Meta) As for the alkyl group of acrylate, it is desirable to have the carbon atom (averaging) of about 1 - two abbreviation. When a gay polymerization is carried out, these monomers produce the polymer of non-adhesiveness on the essential target which has Tg about 120 degrees C or less. A desirable (meta) acrylate monomer is the following general formula. : **Formula 4**

 ID=000006

(Among a formula, R1 is H or CH3, and R2 is widely chosen from the hydrocarbon group of a straight chain or a branched chain, and it contains one or more hetero atoms by the case.) the carbon atomic number in R two sets is 1 or 2 -- being desirable -- it has.

0030

As an example of Monomer C, although methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, propyl methacrylate, etc. are mentioned, it is not limited to them. There are ethyl acrylate, methyl methacrylate, etc. as desirable (meta) acrylate which can be used as a monomer C. The combination of various monomers according to which it is classified as a C monomer can be used, and the film formation component of the mixture of this invention can be made.

0031

desirable -- the film formation component of the humid adhesiveness adhesives of this invention -- copolymerizable mixture contains about 85% of the weight of the monomer C most preferably about 75% of the weight still more preferably including the monomer C of about 50 percentage by weight (% of the weight) based on the AUW of a monomer with a copolymerizable film formation component at least. Preferably, the copolymerizable mixture in the humid adhesiveness adhesives of this invention contains about 95 or less % of the weight of the monomer C still more preferably including about 99 or less % of the weight of the monomer C based on the AUW of a monomer with a copolymerizable film formation component.

0032

Hydrophilic acidity monomer D for film formation components Although there are some which are chosen from ethylene nature unsaturated carboxylic acid, an ethylene nature partial saturation sulfonic acid, ethylene nature partial saturation phosphonic acid, and those mixture as using it of either the pressure sensitive adhesive component of the humid adhesiveness adhesives of this invention or a film formation component as a copolymerized useful hydrophilic acidity monomer, it is not limited to them. An acid comonomer may exist in the form which could exist as a free acid or was neutralized completely partially. As a suitable neutralizer, there are a metal hydroxide (for example, NaOH), the fourth class amines, etc. As an example of such a compound, although **,

such as an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, a citraconic acid, a maleic acid, beta-carboxy ethyl acrylate, 2-sulfoethyl methacrylate, a styrene sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, and vinyl phosphonic acid, are mentioned, it is not limited to them. Various combination of these monomers can be used if needed. It can use with the acrylate pressure sensitive adhesive for strengthening (meta), and since it is effective, especially a desirable hydrophilic acidity monomer is ethylene nature unsaturated carboxylic acid, and is an acrylic acid most preferably. Since Monomer D is the subset of Monomer B, the 2nd same monomer may exist in both components.

0033

Preferably the mixture with the humid adhesive copolymerizable film formation component of this invention the AUW of a monomer with a copolymerizable film formation component -- being based -- at least -- about 1% of the weight of the monomer D -- containing -- further -- desirable -- at least -- about 5 % of the weight -- preferably The copolymerizable mixture of this invention contains about 15 or less % of the weight of the monomer D most preferably about 25 or less % of the weight still more preferably including about 50 or less % of the weight of the monomer D based on the AUW of the copolymerizable monomer in a film formation component.

0034

Monomer which may exist by the case The monomer of one component of the humid adhesiveness adhesives of this invention, a copolymerizable little monomer, for example, vinyl ester, and N-vinyl lactams may be used. As an example, although there are N-vinyl lactams;, such as polystyrene macromere, Pori (methyl methacrylate) macromere, Pori (methoxy-ethylene glycol) macromere, 4-(N and N-dimethyl amide) butyl acrylate; N-vinyl pyrrolidone, and N-vinyl caprolactam, an N-vinyl formamide, etc., it is not limited to them. Various combination of these monomers can be used if needed. Preferably, the monomer which may exist by the case is about 2 % of the weight - about 20% of the weight of the amount of a component, and can be contained in any of the humid adhesiveness adhesives of this invention, or a component.

0035

Cross linking agent For example, in order to improve a control elastic modulus and pre adhesion adhesiveness in the shearing strength of the adhesives of this invention, and condensation strength, a bridge can be constructed in the thing in the copolymer formed from the monomer of a pressure sensitive adhesive component, and a film formation component. As for a cross linking agent, it is desirable that it is that by which copolymerization is carried out to Monomers A and B and/or Monomers C and D. A cross linking agent can produce chemical bridge formation (for example, covalent bond). Or a cross linking agent can produce the physical bridge formation resulting from formation of the strengthening domain by phase separation or the acid-base interaction. The suitable cross linking agent is indicated by U.S. Pat. No. 4,379,201 (Heilman), No. 4,737,559 (Kellen), No. 5,506,279 (Babu etc.), and No. 4,554,324 (Husman). The copolymer component which uses the combination of various cross linking agents and is used by this invention can be made. However, he has to understand that such a cross linking agent is a component used by the case.

0036

As such a cross linking agent, there are heat cross linking agents, such as a multiple-valued aziridine, etc., for example. One of them is 1 and 1' which are often called a "screw amide". -(1, 3-phenylene dicarbonyl)- It is screw - (2-methylaziridine). Such a chemical cross linking agent can make it activated with heat during furnace desiccation of the adhesives which were applied after the polymerization in addition to the solvent system adhesives containing an acid functional group.

0037

The cross linking agent of another class is a copolymerizable mono-ethylene nature partial saturation aromatic ketone monomer which does not contain alt.-aromatic series hydroxyls, such as what is indicated by U.S. Pat. No. 4,737,559 (Kellen). As an example, they are the Para-acrylic oxy-benzophenone, the Para-acrylic oxyethoxy benzophenone, and Para-N. -(methyl acrylic oxy-ethyl)- There are **, such as a carbamoyl ethoxy benzophenone, the Para-acrylic oxy-acetophenone, an alt.-acrylamide acetophenone, and acrylic-ized anthraquinone. As other suitable cross linking agents, the chemical cross linking agent which makes a free radical a request is to perform crosslinking reaction. For example, reagents, such as peroxide, play the role of the precursor of a free radical. When it fully heats, these precursors generate the free radical which

brings about the crosslinking reaction of a polymer chain.

0038

A heat cross linking agent or a photosensitive cross linking agent can be set aside, and bridge formation can be performed using high energy electromagnetic radiation, such as for example, gamma beam or e-beam radiation.

0039

A physical cross linking agent can also be used. With one operation gestalt, physical cross linking agents are high Tg macromere, such as what uses polystyrene and polymethylmethacrylate as a principal component, including a vinyl functional group. Such a monomer for vinyl end polymer bridge formation may be called a macromolecule monomer (namely, "macromere"). Such a monomer is common knowledge and U.S. Pat. No. 3,786,116 (Milkovich etc.), No. 3,842,059 (Milkovich etc.), Y.Yamashita, etc. are Polymer. Journal, 14,255-260 (1982), KItO, etc. can be prepared by Macromolecules and the approach currently indicated by 13,216-221 (1980). Generally, such a monomer is prepared by anionic polymerization or radical polymerization.

0040

A metal cross linking agent is also useful. As an example, metal content salts or other metal content compounds are mentioned. As a suitable metal, there are zinc, titanium, etc., for example. As an example of a metal content compound, **, such as a zinc oxide, ammonium-carbonate zinc, and zinc stearate, are mentioned.

0041

When using it, a pressure sensitive adhesive is made to construct a bridge, sufficient condensation strength is offered, and a cross linking agent is used in the effective amount which means sufficient amount to bring about a desired final adhesive strength property to an interested base material. When using it, it is desirable to use a cross linking agent in the amount of the about 0.1 sections - the about 10 sections on the basis of the monomer 100 section.

0042

Other additives In order to change the property of adhesives, other additives may be included into the mixture in which the polymerization for a pressure sensitive adhesive component and film formation components is possible, or may be added at the time of combination of the mixture of these two components, or spreading. There are a polymer particle which the bubble of a plasticizer, a tackifier, a pigment, glass, or a polymer or a bead (it may be foaming or you may not foam), fiber, a reinforcing agent, hydrophobicity or a hydrophilic silica, a reinforcement, a flame retarder, an antioxidant, polyester, nylon, polypropylene, etc. are fine, and was ground as such an additive or a bulking agent, a stabilizer, etc. An additive is added in sufficient amount to acquire a desired end-use property.

0043

When contained, a plasticizer is chosen so that the pressure sensitive adhesive property of the humid adhesiveness adhesives of this invention may be improved, and it may be suitable for using it with humid adhesiveness adhesives. Plasticizers are a copolymer and compatibility and its nonvolatile thing is desirable. Generally, a humid adhesiveness adhesive strength property may be lost by the remarkable bleeding from a constituent, or shift.

0044

As a useful plasticizer, especially Polyethylene oxide and polypropylene oxide Polyalkylene oxide, such as polyethylene glycols; what is marketed by the trade name PYCAL94 (from ICI CHEMICALS) Alkyls or aryl organic-functions-ized polyalkylene oxide, such as phenyl ether of polyethylene oxide; it is marketed by the trade name benzoFLEX 400 (from Velsicol CHEMICALS). Polypropylene glycol dibenzoate, benzoyl organic-functions-ized polyethers, the monomethyl ether of polyethylene oxide, those mixture, etc. exist. as other useful drugs, there are polyalkylene oxide block-copolymer plasticizers, such as BASF, Mount Olive, and NJ to both -- a thing marketed by trade names PLURONIC and TETRONIC, etc. A plasticizer can be used in the amount of about two to 50 pph (meta) (acrylate and weight section per hydrophilic acidity comonomer 100 section). Generally, a plasticizer exists in adhesives in the amount of about five to 25 pph. The amount of a required plasticizer changes with the chemical classes and molecular weight of a plasticizer which are used into the type of the acrylate used into the mixture in which a polymerization is possible (meta), and a hydrophilic acidity comonomer, a ratio, and a constituent. It is indicated by WO 97/No. 23577 (Hyde etc.). a suitable tackifier -- the **international public presentation** --

Moreover, rosin ester, such as what is marketed from Hercules and Inc. by the trade name FORAL85, Aromatic series resin, such as what is marketed by trade name PICCOTEXLC-55wk, Aliphatic series resin, such as what is marketed by the trade name PICCOTAC95 (both) Terpene resin, such as Hercules and Inc. to an alpha pinene, beta-pinene, etc. (by trade name PICCOLYTEA-115 and ZONAREZB-100, respectively) Both are Arizona. Chemical It is Exxon at marketing and trade name ECR-180 from Co. Chemical There is hydrocarbon resin, such as what is marketed from Co., etc.

0045

Polymerization initiator As for a free radical initiator, it is desirable to add so that copolymerization of acrylate (meta) and an acid comonomer may be helped. The type of the initiator used changes with polymerization methods. as a photoinitiator useful although the polymerization of the mixture in which the polymerization of a monomer is possible is carried out -- light, such as aromatic series sulfonyl chlorides, such as permutation benzoin ether, such as benzoin ether, such as benzoin methyl ether or benzoin iso-propyl ether, and 2-methyl-2-hydroxy PURIPIO phenon, and 2-naphthalene sulfonyl chloride, and the 1-phenyl -1, and a 1-propane dione-2-(O-ethoxycarbonyl) oxime, -- there is an activity oxide etc. An example of a commercial photoinitiator is IRGACURE651 (from Ciba-Geigy Corporation to 2 and 2-dimethoxy -1, 2-bibenzyl-1-ON, and marketing). As an example of a suitable heat initiator, peroxide, such as hydroperoxides, such as azobisisobutyronitrile (2 and 2'-azobis (isobutyronitrile)) and a tert-butyl hydroperoxide, benzoyl peroxide, and cyclohexane peroxide, is mentioned. Generally, an initiator exists on the basis of the weight of a copolymerizable monomer in about 0.005 % of the weight - about 1% of the weight of an amount.

0046

Polymerization chain transfer agent This constituent also contains a chain transfer agent by the case, in order to adjust the molecular weight of the constituent which carried out the polymerization. A chain transfer agent is matter which controls radical polymerization, and, generally is common knowledge in this technical field. As a suitable chain transfer agent, there are sulfur compounds, those mixture, etc., such as halogenated hydrocarbon; lauryl mercaptans, such as alcohols (for example, a methanol, ethanol, and isopropanol) and carbon tetrabromide, butyl mercaptan, ethanethiol, iso octylthioglycolate (IOTG), 2-ethylhexyl thioglycolate, 2-ethylhexyl mercapto PURIPIONETO, 2-mercaptoimidazole, and 2-mercapto ethyl ether. The amount of a useful chain transfer agent changes with the molecular weight and the types of a desirable chain transfer agent. generally a non-alcoholic chain transfer agent is used in the amount of per **0.001 / about** monomer 100 total section - the about 10 weight section -- having -- desirable -- about 0.01 sections - more **the about 0.5 sections / it may be most preferably used in the amount of the about 0.02 sections - the about 0.20 sections, and / in the case of an alcoholic content system .**

0047

The production approach of an adhesives method constituent The polymerization of each adhesives component in the humid adhesiveness adhesives of this invention (namely, a pressure sensitive adhesive component and a film formation component) can be carried out by the various conventional radical polymerization approaches. As a suitable approach, there are some which are indicated by U.S. Pat. No. 4,181,752 (Martens etc.), No. 4,833,179 (Young etc.), No. 5,804,610 (Hamer etc.), and No. 5,382,451 (Johnson etc.).

0048

for example, the solution polymerization approach -- an alkyl (meta) acrylate monomer and an acid monomer -- a suitable inactive organic solvent and the case where it is used -- a free radical - a copolymerizable cross linking agent -- together -- a stirrer, a thermometer, a capacitor, and the object for addition -- it puts into a funnel and 4 opening reaction containers equipped with the thermostat watch. the heat free radical initiator solution condensed after putting this monomer mixture into a reaction container -- the object for addition -- it adds to a funnel. subsequently, the whole reaction container and the object for addition -- funnels and those contents are purged with nitrogen, and an inactive ambient atmosphere is made. Once it purges, the solution in a container will be heated, the added heat initiator will be decomposed, and mixture will be stirred all the time during a reaction. Generally, conversion of about 98 - 99% of abbreviation is obtained in about 20 hours. A solvent is removed if needed and the adhesives in which hot melt spreading is possible

are generated. If required, to a reactant and a product, a suitable inactive organic solvent may be an inactive organic liquid, otherwise, will not have a bad influence on a reaction. As such a solvent, ethyl acetate, an acetone, methyl ethyl ketones, those mixture, etc. exist. Generally the amount of a solvent is about 30 % of the weight - about 80 % of the weight based on the AUW of a reactant (a monomer, a cross linking agent, initiator) and a solvent.

0049

Another polymerization method is (ultraviolet-rays UV) initiation photopolymerization of monomer mixture. With a suitable photoinitiator and a suitable cross linking agent, this constituent is applied on a flexible support web, and a polymerization is carried out in anoxia ambient atmospheres, such as an inactive ambient atmosphere, i.e., nitrogen-gas-atmosphere and etc. An ambient atmosphere inactive enough is realizable. Light -- an activity enveloping layer is covered with the plastic film which lets ultraviolet rays pass substantially, generally the ultraviolet ray lamp of the fluorescent lamp mold which gives the total dose of about 500mJ / cm² is used, and it irradiates through the film in air.

0050

Continuation radical polymerization within an extruder indicated by U.S. Pat. No. 4,619,979 (Kotnour etc.) and No. 4,843,134 (Kotnour etc.); it is possible to use non-solvent polymerization methods, such as an approach explained in order **which used the batch reactor of a publication for U.S. Pat. No. 5,637,646 (Ellis)** to essentially carry out the polymerization of the packaged pre adhesives constituent of a publication to adiabatic polymerization method; and adiabatic U.S. Pat. No. 5,804,610 (Hamer etc.), and to make a polymer.

0051

The adhesives constituent by this invention can be formed by mixing a PSA component, and the film formation component C and D, i.e., monomers, may exist during the polymerization of Monomers A and B. Or Monomers A and B may exist during the polymerization of Monomers C and D.

0052

It is a brush, a roll, a spray, a spread, a wire, gravure, a transfer roll, an air knife, and various methods of application including doctor blade spreading, or the adhesives constituent of this invention can be applied to a base material by hot melt covering, and the latter is desirable.

0053

In order to offer adhesive tape when a constituent contains a solvent or water for example, a certain regularity carries out time amount (for example, several minute thru/or about 1 hour) desiccation of the constituent at a certain fixed temperature (for example, about 65 degrees C - about 120 degrees C). The thickness of an adhesives layer may be various over the large range of about 10 micrometers - 100 micrometers of numbers (for example, about 200 micrometers).

0054

If an adhesives constituent is once applied and a bridge is constructed by the case, the adhesives front face of goods may be protected to arbitration by the separator (namely, base material for protection) in which temporary removal of a polyolefine (for example, polyethylene or polypropylene) film, a polyester (for example, polyethylene terephthalate) film, or plastic film is possible. Such a film may be processed with exfoliation ingredients, such as silicone, waxes, and fluorocarbon.

0055

A base material and goods The humid adhesiveness pressure sensitive adhesive of this invention adhered to the wet skin or the damp skin, and a similar front face is useful on many medical-application ways. For example, these humid adhesiveness adhesives are useful on medical-application ways, such as a drape for pasting the field of the skin front face which became **wound / a surgical tape the bandage, an athletics tape, the dressings for wounds**, wet, or the body which tends to become wet. Humid adhesiveness adhesives can be applied on the base material containing an obstructive (substantially non-permeability) and non-obstructive base material (permeability) suitable for medical use. An obstructive base material is known as a low air permeability base material. A film, forms, those laminations, etc. are mentioned as an un-restrictive example of an obstructive base material. As an un-restrictive example of a non-obstructive base material, textiles, nonwoven fabrics (**** ingredient etc.), a melt-blown web, form, the nonwoven fabrics that carried out heat embossing, such as a thing of a publication, are

mentioned to U.S. Pat. No. 5,496,603 (Riedel etc.).

0056

general -- humid adhesiveness adhesives -- at least one of the base materials -- main -- business -
- a front-face top -- having continued -- or it is the gestalt of the paint film of discontinuity. A base material may also contain one or more layers. As an example of a suitable base material, it is polyester (for example, it is the name of HYTREL of HYTREL 4056 grade). Marketing from DuPont Co., polyurethane (for example, under the name of ESTANE of ESTANE 58309 grade) B. Marketing from F. Goodrich Co., polyether block amide (for example, under the name of PEBAX of PEBAX 2533 and 3533 grades) Atochem An ingredient with comparatively low content of a hydrophilic component, such as marketing and porous polyethylene resin, etc. is mentioned from Co. An ingredient with the comparatively high (therefore, a steam transparency property is high) content of a hydrophilic component is also suitable. As an example, it is PEBAX. Polyether amides of a certain kind, such as 4011RN00 (Atochem Co.), and polyurethane given in U.S. Pat. No. 4,598,004 (Heinecke) are mentioned. In order to adjust the steam transparency property of dressings, it is also possible to use it, combining the ingredient of both classes mutually (by for example, sandwiches mold arrangement).

0057

Example The example of the following which does not have the intention which limits the range of this invention explains this invention further. In an example, all the sections, a ratio, and especially a percentage will be weight criteria, if there are no directions. The following test methods were used, and the humid adhesiveness adhesives constituent produced in the example was evaluated and characterized. Especially all ingredients will be Aldrich, for example, if there is not directions or a publication. It is marketed from Chemicals (Milwaukee, WI).

0058

Trial protocol Evaluation of the tape engine performance of a constituent to the Homo sapiens skin is essentially the strong decision of individuality. The Homo sapiens skin has versatility in a presentation, a topography, and the existence of various body fluid. However, the relative average of tape characteristics is acquired by using the test result from several persons as given in this specification.

0059

Adhesive strength to the dry skin and the wet skin Receive the wet skin and the dry skin. Initial skin adhesive strength (T0) and the adhesive strength after various quiescent times (T24, T48) 5700 Old Orchard Specifications in Road, Skokie, and IL and Technical Committee of the Pressure-sensitive Tape It measured according to the PSTC-1 exfoliation adhesion test (it uses for this specification by reference) which is the trial protocol which Council established and which is accepted widely. By sticking a tape on living Homo sapiens's skin, the trial was changed according to our purpose.

0060

In the case of the dry skin adhesion test, two samples (one is an object for T0 and one is T24 or an object for T48) with a width-of-face of **2.5cm** x die length of 7.6cm were stuck on each back of six Homo sapiens test subjects, respectively. The arm was put on the body side for the test subject, the head was turned to one side, and at least proneness was made to be boiled. Without lengthening or pulling the skin, the die length of each sample was put on the right angle to the spine, and the sample was stuck on the both sides of a spine.

0061

The sample was stuck on the skin which carried out the spray of the water (about 20microl) of a constant rate in order to wet the skin so that it is visible just before sticking a sample in the case of the skin adhesion test which got wet the first stage (T0) by the above-mentioned approach.

0062

The 2kg roller which moves by about 2.5cm/second in rate was passed once forward and backward, and the sample was forced. The pressure of a hand was not applied to the roller at all during pasting.

0063

Subsequently, after **of pasting** 5 minutes (T0 ** or **), or 24 or 48+ / -2 hours after (T24/T48), the conventional adhesive strength circuit tester having the 11.3kg test line attached in the 2.5cm clip was used, and the sample was removed by part for 15cm/in the exfoliation include angle of

180 degrees, and exfoliation rate. The clip was attached in the edge of the furthest sample from a spine by ***** which raises sample about 1cm from the skin by hand, and attaches a clip in the edge gone up. The adhesive strength circuit tester was the stress meter fixed to electric carriage.

0064

Newton (N)/dm reported the measured value of the force taken to remove each tape sample (as an average of 6 sample operation). As for the initial adhesive strength to the wet skin or the dry skin, it is desirable that they are 0.8 N/dm at least. As for the ratio of the wet initial adhesive strength and the dry initial adhesive strength, it is desirable that it is at least 0.65.

0065

Tenderness of a tape Repeating and sticking a sample tape on a Homo sapiens test subject used the clinical approach of evaluating the effect affect the skin, and the tape of an example was examined. By the approach mentioned above about the dry skin adhesion test, a tape sample is stuck on a Homo sapiens test subject's back, and, subsequently to 24+ / -2 hours after, is removed by hand. Subsequently, when a clinical researcher evaluates the condition of the field under a tape visually and can permit the condition, the new piece of a tape is stuck on the same part, and, subsequently to 24+ / -2 hours after, it removes by hand to a pan. In this procedure of a series of, a maximum of eight tape pastings are repeated, and a trial is suspended after that. Evaluation by the phases from nil "0" to great "5" based on the amount of the erythema of an examined part, an edema (reddishness and swelling), and the denudation (decollement) is included in visual evaluation of a skin condition. When a clinician estimates a part or more as 2.0, it is thought that the condition of the skin is nonpermissible and the further tape sample does not stick.

0066

3M which examined the data of tenderness in the same experiment (namely, the duration same at the same Homo sapiens test subject) It expresses as a numeric value which is a difference with the count of pasting of a subject tape when comparing with the count of pasting of the nonwoven base material tape marketed by the trade name MICROPORE from Company, St.Paul, and MN. For example, the count of average pasting of a MICROPORE tape (6-10 test objective persons) is 8.00, and when a sample has the average 7.17, a sample receives the score of 0.83. subsequently, a score is boiled and assigned to explanation of tenderness based on the following phases.

0067**Table 1**

<input type="checkbox"/> ID=000007

0068

Air permeability It is ASTM about the time amount (second) which needs the internal cylinder of Gurley Denso meter to pass 25mm circular sample of a sample for 100 cc of air. The procedure measured by the approach similar to the thing of a publication to D 737-75 estimated air permeability. The sample which has a Gurley air permeability value for > 100 seconds is considered to be obstructive.

0069

Moisture vapor transmission (MVTR)

About MVTR, it is ASTM. E By the similar approach, it was estimated by 40 degrees C as the thing of a publication to 96-80, and expressed with the gram (g/m²/24hr) penetrated per day per square meter. The MVTR value of 2/24 or more hr(s) of 500 g/m considered that a tape sample lets a steam pass must be shown.

0070

the production iso octyl acrylate (IOA) / methyl methacrylate (MMA) (96/4) component PSA (U.S. Pat. No. 4,833,179 (Young etc.) --) of examples 1-11 and the example 1 of a comparison - 2 pressure-sensitive-adhesive (PSA) mixture, and corresponding adhesive tape "PSA A" prepared as given in an example 5, Ethyl acrylate (EA) / acrylic-acid (AA) (92/8) copolymer (AVALURE AC 210, B.F.Goodrich, Cleveland, OH), or a MMA/EA/AA (55/33/12) terpolymer () **AVALURE** AC A series of hot melt polyacrylates PSA were prepared by blending the film formation component which consists of 315 or B.F.Goodrich. :rosin system FORAL which added one of hydrophilic plasticizer methoxy poly (ethylene glycol) (MPEG 550, Union Carbide, Danbury, CN) and/or the following tackifiers to this polymer mixture by the case 85 (Hercules Inc., Wilmington, DE) or hydrocarbon tackifier ECR 180 (Exxon Chemical Co., Houston, TX). Hydrophilic polymer TETRONIC 904 (BASF, Mount Olive, NJ) was included in the adhesives constituent of an example 11. In the case of each polymer mixture, the melting component was added to the twin screw extruder (temperature is maintained at 140 degrees C or less) equipped with the contact die coating station, it blended until it became homogeneity, and subsequently to nonwoven polyester / rayon base material top, it applied as U.S. Pat. No. 5,631,073, No. 5,679,190, and the No. **5,496,603** (all are given to Reidel etc.) publication by the coverage of about 25.1g/m².

0071

Then, the adhesive tape (examples 1-11) obtained by doing in this way was evaluated about skin adhesive strength, tape tenderness, MVTR, and air permeability according to the trial protocol of a publication on these specifications. The presentation of PSA polymer mixture and the evaluation result of skin adhesive strength are shown in table 1A. Tape tenderness, MVTR, and the evaluation result of air permeability are shown in table 1B. To both of Tables 1A and 1B, it is PSA. The test result of the nonwoven base material (example 1 of a comparison) of only A spreading, and 3M The test result of Company, St.Paul, and the MICROPORE surgical tape (example 2 of a comparison) marketed from MN. is also shown.

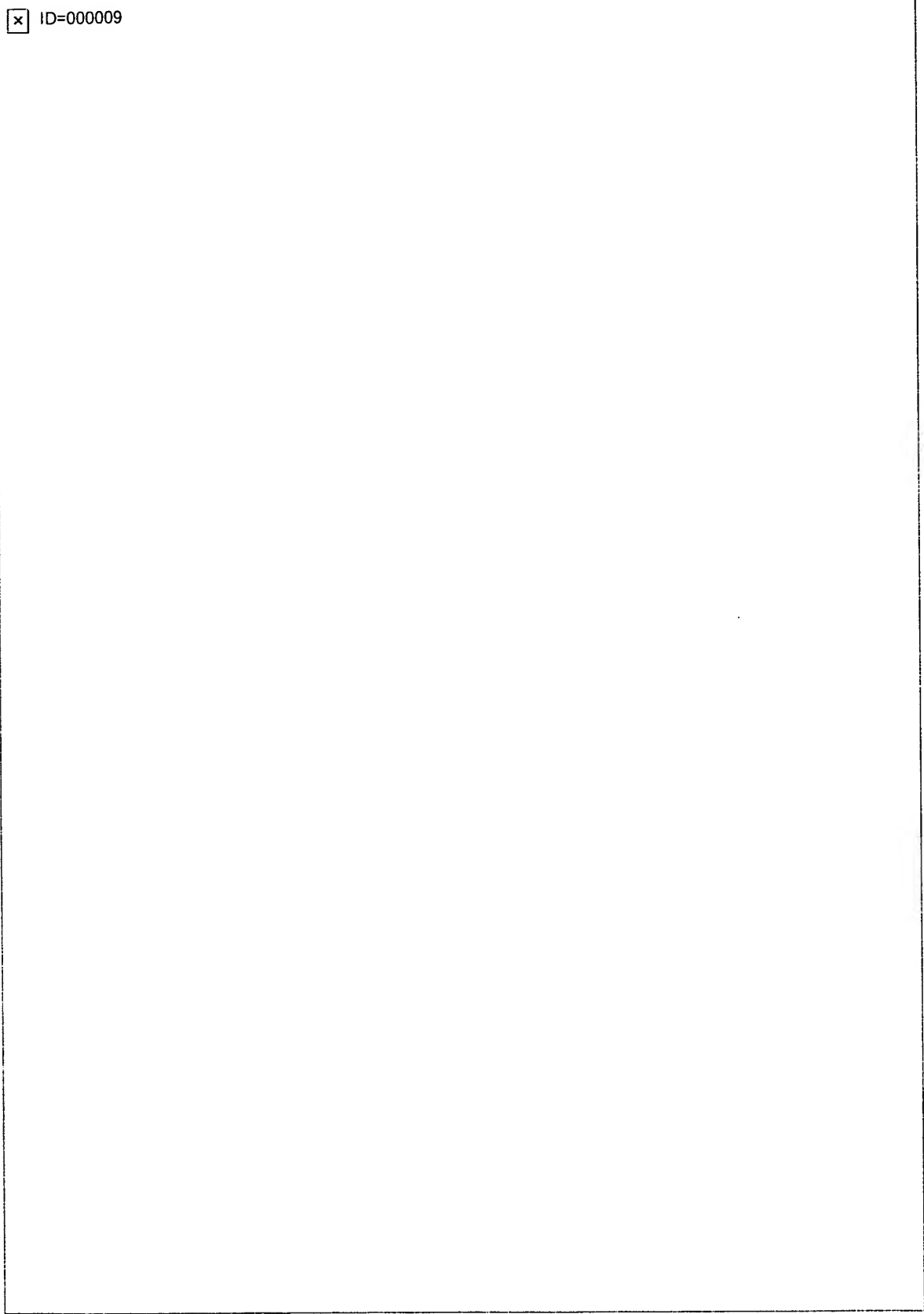
0072


All the adhesive tape covered with the PSA polymer mixture of these examples 1-11 showed good initial skin adhesive strength, and desirable desirable ** / ***** ratio to the wet skin (at least 1.67 N/dm) and the dry skin (at least 1.38 N/dm). The adhesive strength to the skin which got dry about each example, and the wet skin is PSA. It was larger than the nonwoven polyester / rayon base material (example 1 of a comparison) covered only with A. These adhesive tape examples also showed the outstanding permeability (based on MVTR and an air permeability value) improved more nearly intentionally than the example 1 of a comparison. Since the example was very gentle based on the tape tenderness trial, it was the range until it is kind to whenever **middle** .

0073**Table 2**

☐ ID=000008

0074
Table 3



 ID=000009

0075

Production of examples 12-29, example of comparison 3PSA mixture, and corresponding adhesive tape Generally As indicated by the example 1 of U.S. Pat. No. 5,804,610 0.05%ABP photoinitiator

(the Para-acrylic oxy-benzophenone --) The IOA/AA (96/4) copolymer PSA ("PSA B") which used the publication for U.S. Pat. No. 4,737,559 (Kellen etc.), and was prepared Except having used it instead of "PSA A", a series of hot melt polyacrylate PSA polymer mixture and corresponding adhesive tape were produced as given in examples 1-11. In the case of each polymer mixture, the melting component was added to the twin screw extruder (temperature is maintained at 140 degrees C or less) equipped with the contact die coating station, it blended until it became homogeneity, and subsequently to nonwoven polyester / rayon base material top, it applied as U.S. Pat. No. 5,631,073, No. 5,679,190, and the No. **5,496,603** (all are given to Reidel etc.) publication by the coverage of about 25.1g/m2. UV hardening of the adhesive tape sample was carried out by UV-A/cm2 of 700mJ several days after spreading. No attempts for optimizing spreading postcure conditions were performed in these examples.

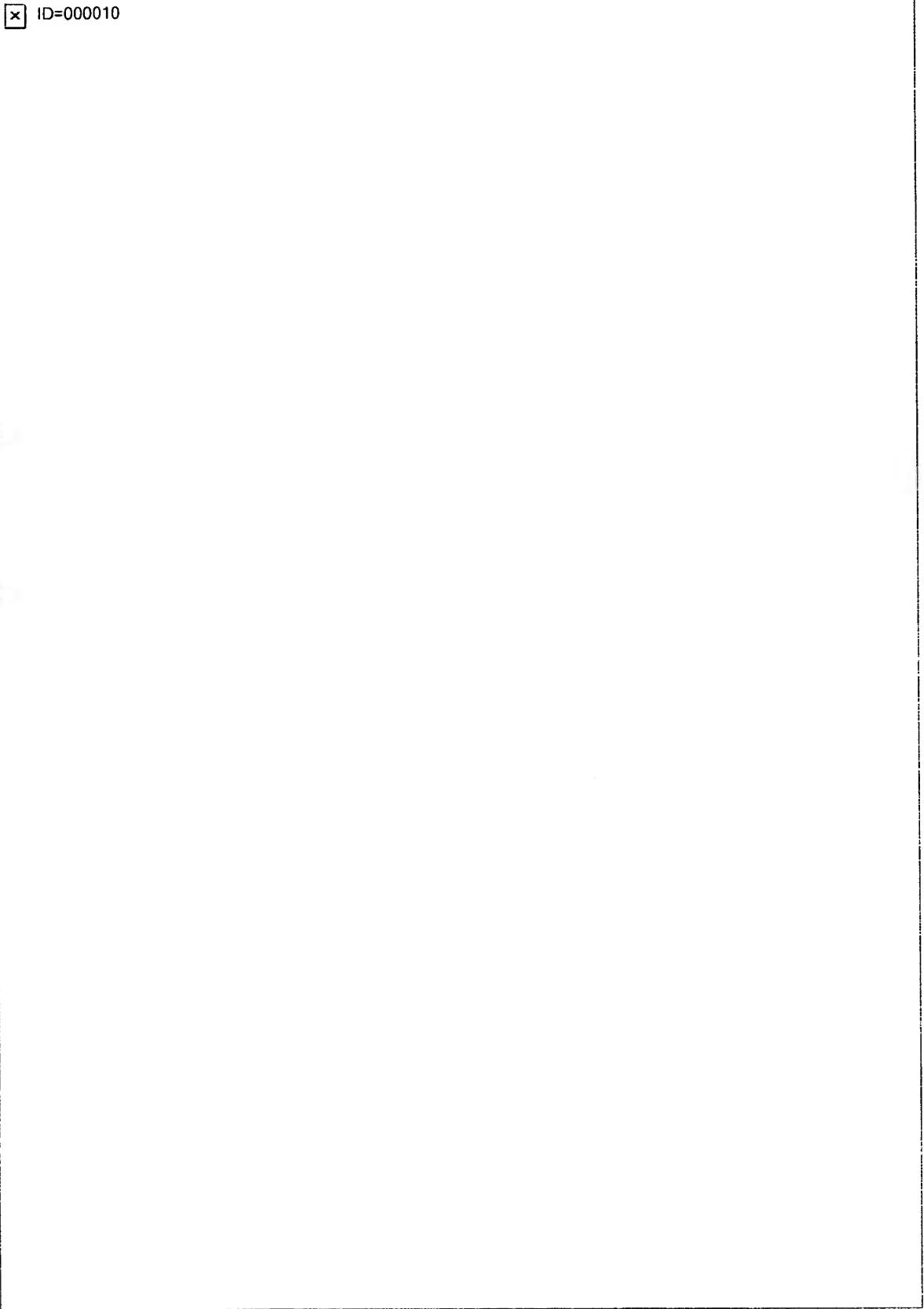
0076

Then, the adhesive tape (examples 12-29) obtained by doing in this way was evaluated about skin adhesive strength, tape tenderness, MVTR, and air permeability according to the trial protocol of a publication on these specifications. The presentation of PSA polymer mixture and the evaluation result of skin adhesive strength are shown in table 2A. Tape tenderness, MVTR, and the evaluation result of air permeability are shown in front 2B. The test result of a commercial MICROPORE surgical tape (example 3 of a comparison) is also shown in both table 2A and 2B.

0077

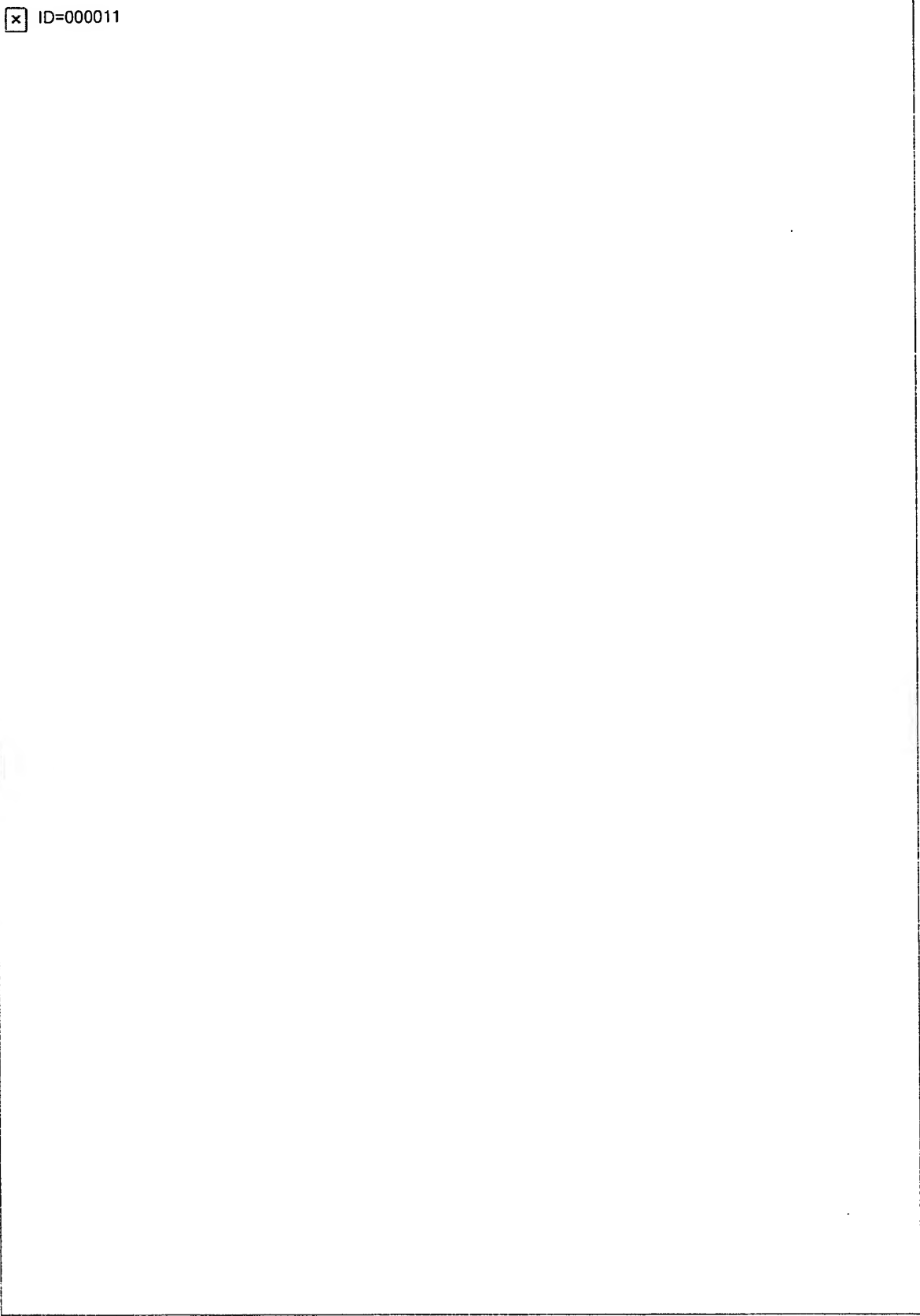
observation result T0 -- getting wet -- and desiccation -- all -- a top **N/dm / 1.35** -- ** / initial adhesive strength ratio of desiccation -- all were >0.8 mostly. All samples are the Takamichi temperament and all are mostly estimated to be gentle or to be very gentle so that it may understand by MVTR and air permeability.


0078**Table 4**



✕ ID=000010

0079
Table 5



 ID=000011

0080

Production of examples 30-46, the example 4 of a comparison, 5PSA mixture, and corresponding adhesive tape A series of hot melt polyacrylate PSA polymer mixture and corresponding adhesive

tape were produced as given in examples 12-29 except having used cellulose acetate taffeta ** (base material used for a DURAPORE surgical tape, 3M Company, St.Paul, and MN) instead of and coverage having been about 58.6g/m². **nonwoven polyester / rayon base material** UV hardening conditions were not optimized.

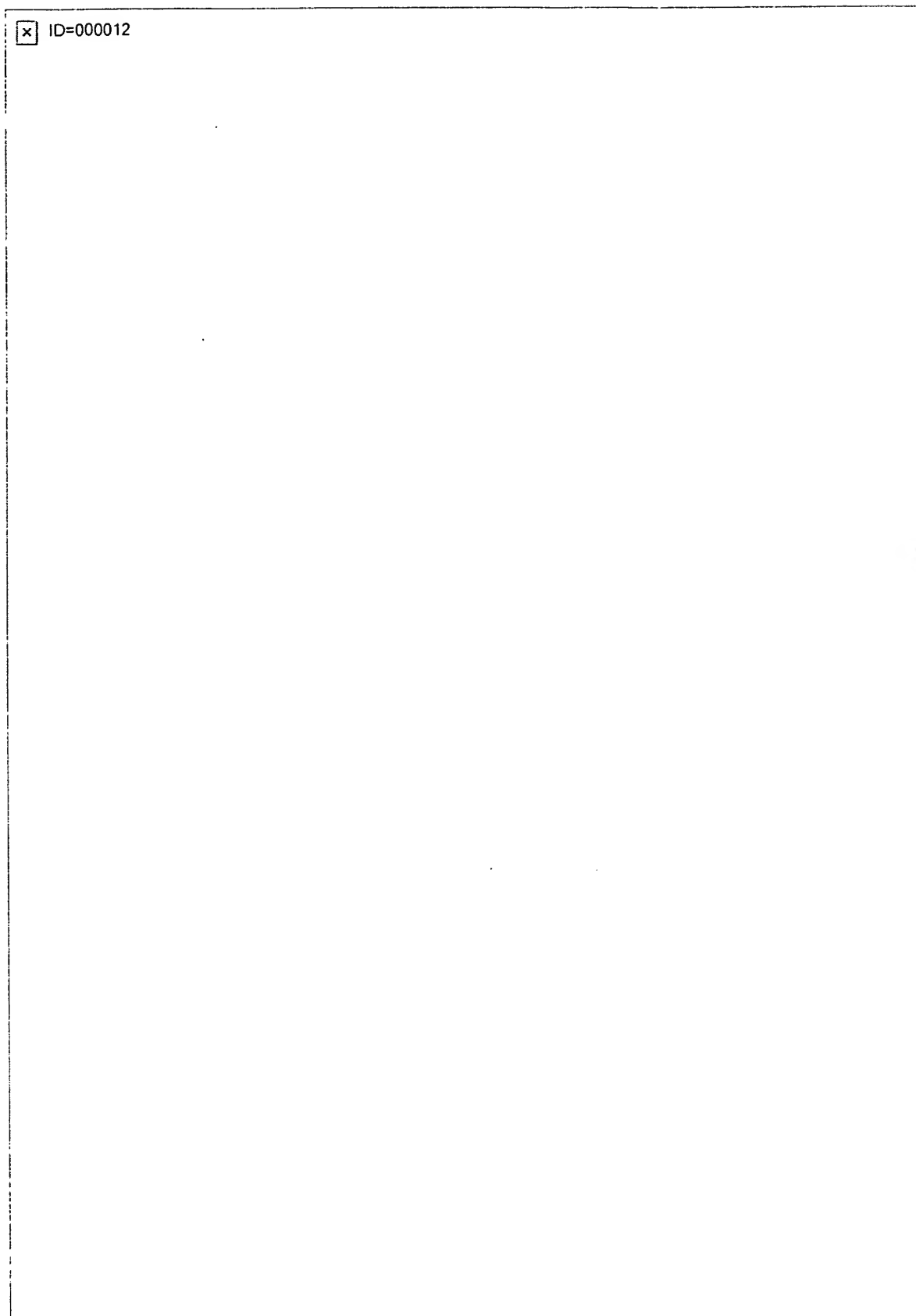
0081

Then, the adhesive tape (examples 30-46) obtained by doing in this way was evaluated about skin adhesive strength and MVTR according to the trial protocol of a publication on these specifications. A presentation and skin adhesive strength of PSA polymer mixture, and the evaluation result of MVTR are shown in Table 3. To Table 3, it is a DURAPORE surgical tape (example 4 of a comparison), and 3M. The test result of Cloth adhesive tape and a part number 2950 (example 5 of a comparison) (both market from 3M Company, St.Paul, and MN.) is also shown.

0082

observation result initial adhesive strength -- all these examples -- also getting wet -- all desiccation is also >1 N/dm and is higher than the example of a comparison.

0083**Table 6**

**0084**

Production of examples 47-64, the example 6 of a comparison, 7PSA mixture, and corresponding adhesive tape A series of hot melt polyacrylate PSA polymer mixture and corresponding adhesive

tape were produced as given in examples 1-11 except having used cellulose acetate taffeta ***** used for a DURAPORE surgical tape (3M Company, St.Paul, MN) instead of and coverage having been about 58.6g/m2. **nonwoven polyester / rayon base material**

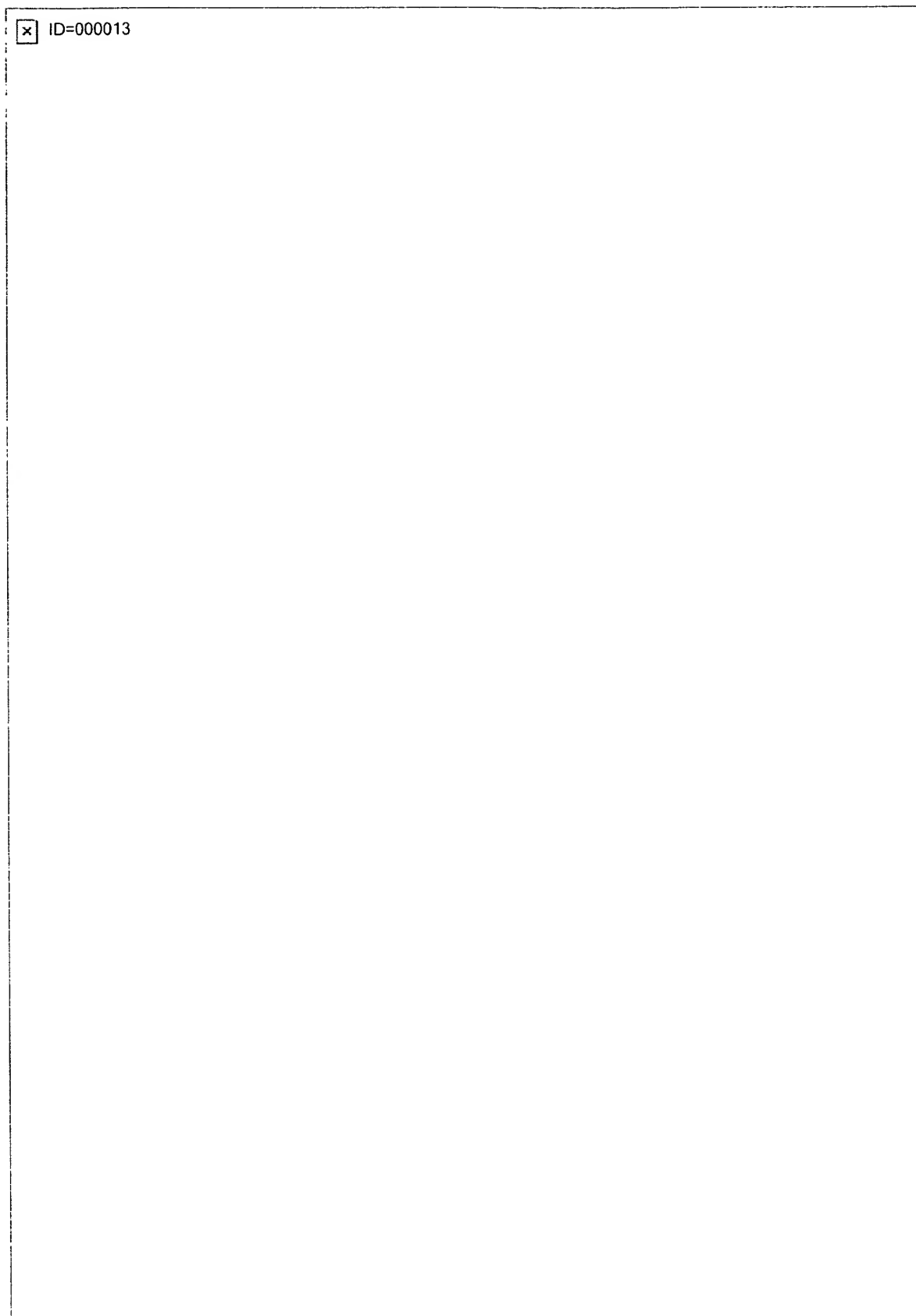
0085

Then, the adhesive tape (examples 47-64) obtained by doing in this way was evaluated about skin adhesive strength, tape tenderness, MVTR, and air permeability according to the trial protocol of a publication on these specifications. A presentation and evaluation result of PSA polymer mixture are shown in Table 4. The test result of cellulose acetate taffeta ***** (example 6 of a comparison) of only PSAA spreading to Table 4 and a DURAPORE surgical tape (example 7 of a comparison), a MICROPORE surgical tape (example 8 of a comparison), a BLENDERM surgical tape (example 9 of a comparison), and 3M The test result of Cloth adhesive tape (example 10 of a comparison) (all are marketed from 3M Company) is also shown. The example (for example, examples 47 and 57) with the same, same PSA polymer mixture constituent should care about expressing the adhesives which produced separately and were evaluated, and corresponding adhesive tape.

0086

observation result initial adhesive strength -- also getting wet -- all desiccation is also >0.8 N/dm and all of ** / ***** adhesive strength ratio are >0.80 mostly. Since all the tapes are kind to whenever **middle**, it is very gentle, and it is gentler than the examples 9 and 10 of a comparison.

0087**Table 7**

**0088**

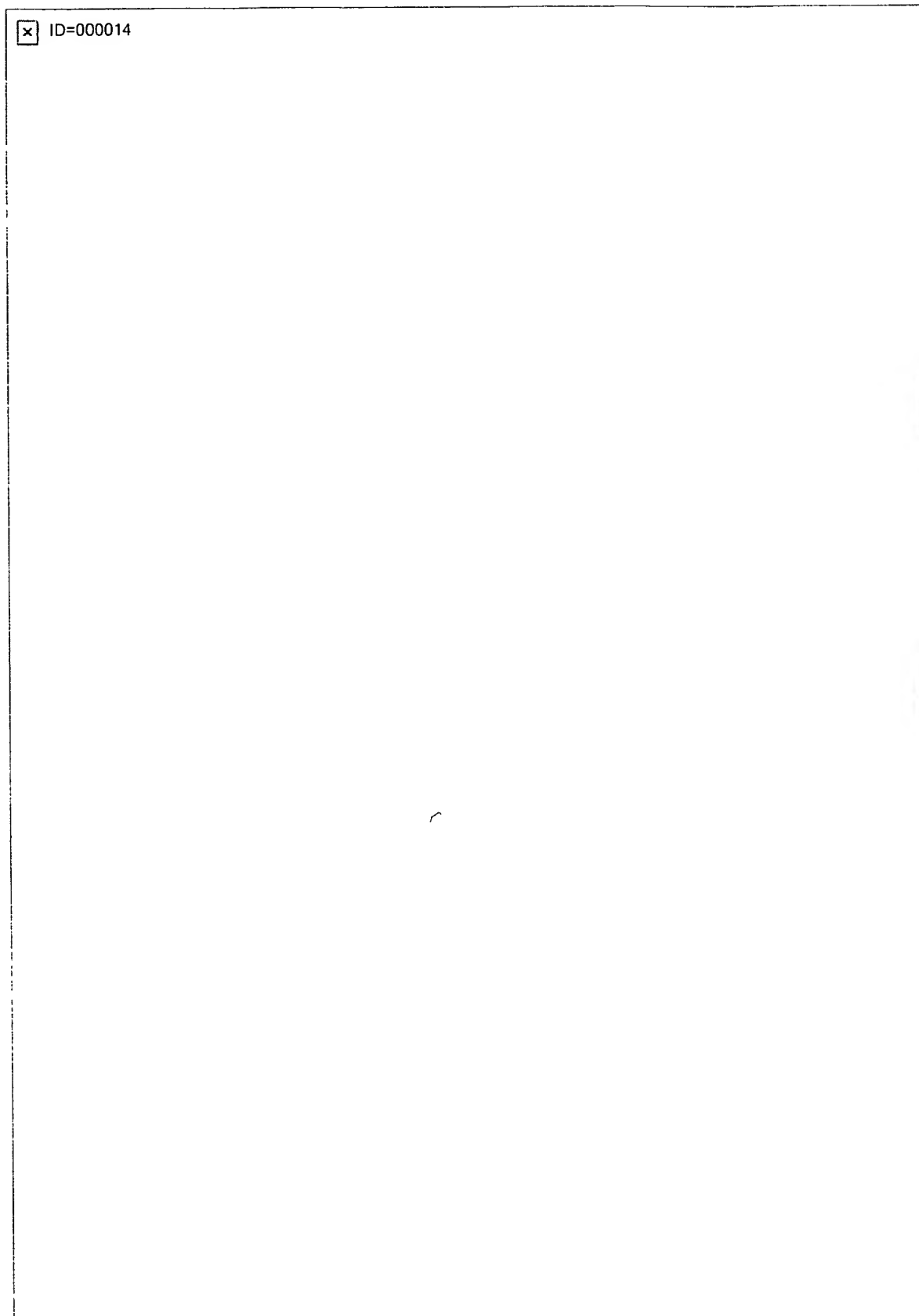
Preparation of examples 65-79, the example 11 of a comparison, 12PSA mixture, and corresponding adhesive tape As a part of component mixture design experiment, a series of hot

melt polyacrylate PSA polymer mixture and corresponding adhesive tape were prepared as given in examples 1-11. The hydrophilic plasticizer MPEG 550 and/or the hydrocarbon tackifier ECR 180 were added to the polymer mixture of "PSA A" and AVALUREAC210 at arbitration.

0089

Then, the adhesive tape (examples 65-78) obtained by doing in this way was evaluated about skin adhesive strength, tape tenderness, MVTR, and air permeability according to the trial protocol of a publication on these specifications. A presentation and evaluation result of PSA polymer mixture are shown in Table 5. To Table 5, it is PSA. The test result of the nonwoven polyester / rayon base material of only A spreading (example 11 of a comparison), and a commercial MICROPORE surgical tape (example 12 of a comparison) is also shown.

0090**Table 8**

**0091**

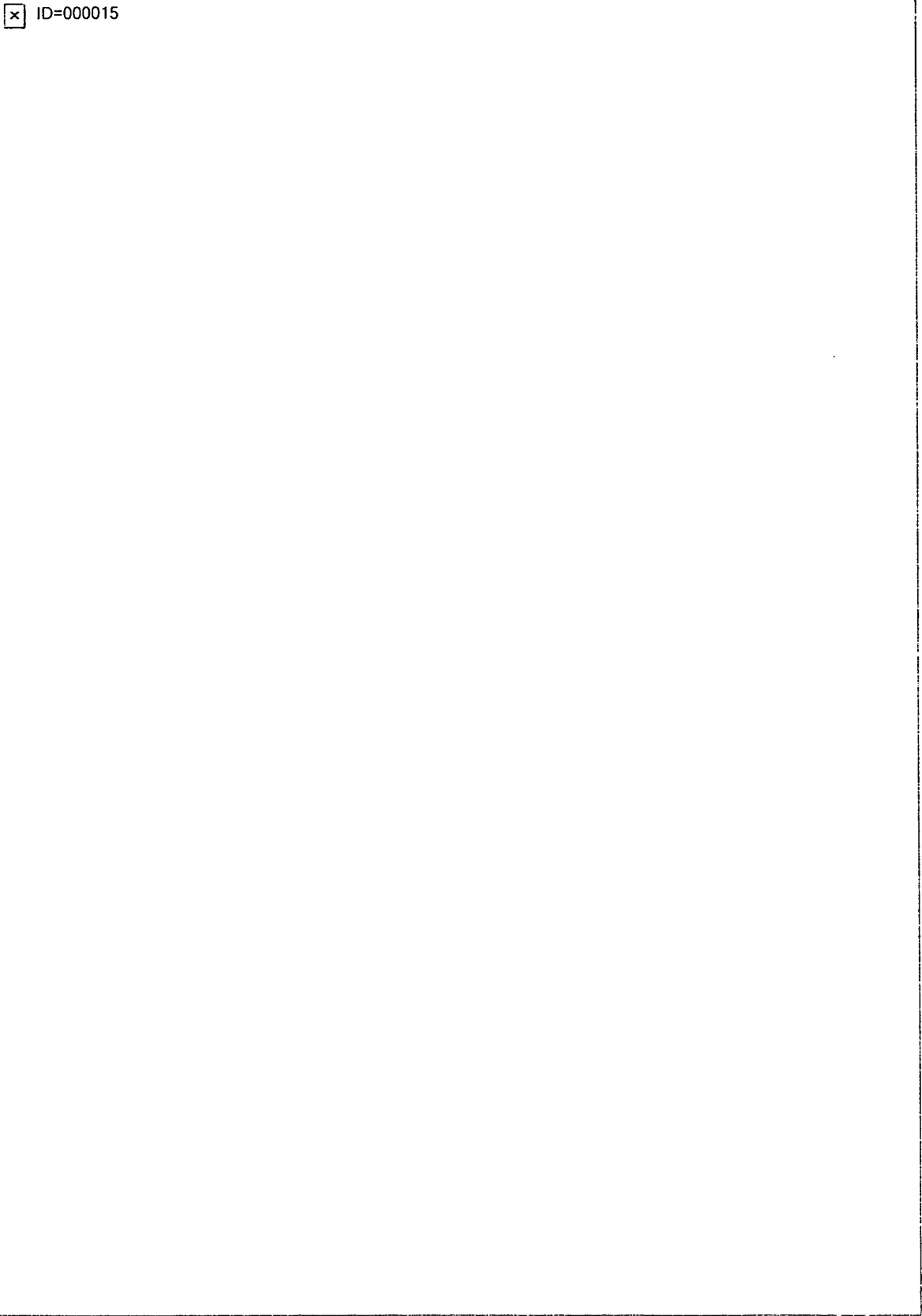
Production of examples 80-85, the example 13 of a comparison, 14PSA mixture, and corresponding adhesive tape As a part of mixture constituent deformation experiment, a series of hot melt


polyacrylate PSA polymer mixture and corresponding adhesive tape were produced as given in examples 1-11. The hydrophilic plasticizer MPEG 550 was added to the polymer mixture of "PSA A", and AVALUREAC210 or AC315 by the case.

0092

Then, the adhesive tape (examples 79-84) obtained by doing in this way was evaluated about skin adhesive strength, tape tenderness, MVTR, and air permeability according to the trial protocol of a publication on these specifications. A presentation and evaluation result of PSA polymer mixture are shown in Table 6. To Table 6, it is PSA. The test result of the nonwoven polyester / rayon base material of only A spreading (example 13 of a comparison), and a commercial MICROPORE surgical tape (example 14 of a comparison) is also shown.

0093**Table 9**



 ID=000015

0094

Various qualification and modification of this invention will become clear to this contractor, without deviating from the range and principle of this invention. Moreover, he should understand that this

invention is not unfairly limited to the operation gestalt which is useful to above-mentioned explanation. All publications and patents are used for this specification by reference concretely to the same extent as having directed according to the individual with using each publication or a patent by reference.
